

Elastomere kolloidale Kristalle
aus
hart-weichen Kern-Mantel-Latices

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Tilmann Ruhl
aus Mainz

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
	Prof. Dr. R. Zentel
Tag der Einreichung:	18.02.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	28.04.2003

Darmstadt 2003

D17

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun, meinem verehrten Lehrer, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Überlassung dieses interessanten Themas.

Herrn Dr. habil. G. P. Hellmann gilt mein besonderer Dank für die engagierte Betreuung, zahlreiche anregende Diskussionen und die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Der Firma Merck KGaA (Darmstadt) danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Für die sehr angenehme Atmosphäre in der Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Winkler, Frau M. Erhardt und Herrn R. Schneider.

Herrn Dr. F. Schael (Institut für physikalische Chemie, Universität Potsdam), Herrn Dr. L. Goldenberg, Herrn Dr. J. Wagner, Herrn Dr. Stumpe (Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung) und Herrn Maat (Fa. Merck KGaA, Darmstadt) danke ich für die Reflektionsmessungen.

Herrn Dr. O. Schacker (Fa. Clariant GmbH, Gersthofen) danke ich für die vielen fachkundigen Informationen und die Bereitstellung von Proben zur geeigneten Additivierung der Polymeren.

Herrn B. Bartylla und Herrn K. Tribe (Fa. Polymer Laboratories GmbH, Darmstadt) danke ich für die Messung der Partikelgrößenverteilung.

Den Mitarbeitern des Technikums, insbesondere Herrn G. Vulpius und Herrn H. Dörr, gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung bei der Entwicklung geeigneter Verarbeitungstechnologien.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der Arbeitskreise Chemie, Analytik und Physik. Die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und die sehr gute kollegiale Atmosphäre werden mir in besonders guter Erinnerung bleiben. Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei den Herren P. Spahn, M. Marchegiani und M. Adler für die gute Kooperation.

Diese Arbeit wurde im Deutschen-Kunststoff-Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun in der Zeit von März 1999 bis April 2002 durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

a_0	Kantenlänge der Elementarzelle
AA	Acrylsäure
a_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Ebenen
ALMA	Allylmethacrylat
APS	Ammoniumperoxodisulfat
bcc	kubisch innenzentrierte Kugelpackung
BDDA	Butandioldiacrylat
c	Konzentration
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
\bar{D}	mittlerer Partikeldurchmesser
D	Partikeldurchmesser
d	Einfallswinkel des Lichts nach der Brechung an der Latexfilmoberfläche
d^*	Grenzwinkel von d bei streifendem Lichteinfall
Δn	Brechungsindexkontrast
$d_{Partikel}$	nächstmöglichster Partikelabstand im Latexfilm
ε	Dehnung
fcc	kubisch-dichteste Kugelpackung
hcp	hexagonal-dichteste Kugelpackung
hkl	Miller-Indices
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichts
I_R	Intensität des reflektierten Lichts
j_{hkl}	Winkel zwischen der (111)-Ebene des fcc-Gitters und der Ebene (hkl)
khdF	kapillarhydrodynamische Fraktionierung
l	Lichtwellenlänge
l_{hkl}	Wellenlänge der Bragg-Streuung an der (hkl)-Ebene
ℓ	Liter
n	Brechungsindex
N	Partikelanzahl bei der Emulsionspolymerisation
n_{eff}	mittlerer Brechungsindex in Materialien mit periodischem Brechungsindex

NMA	N-Methylolacrylamid
PBA	Polybutylacrylat
PC	Polycarbonat
PEA	Polyethylacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNMA	Poly-N-methylolacrylamid
PS	Polystyrol
q	Einfallswinkel des Lichts in Luft
q_D	Detektorwinkel
q_{hkl}	Richtungsvektor der (hkl)-Ebene
q_R	Reflektions- oder Glanzwinkel des Lichts
r	Partikelradius
rchp	random-closed-hexagonal-packed-crystal
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Einstrahlsektor des Lichts im Latexfilm
s	Standardabweichung
S^*	Austrittssektor des Lichts
SBS	Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere
SDS	Natriumdodecylsulfat
SDTH	Natriumdithionit
t-BA	tert-Butylacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glastemperatur
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPT	Tetrapropylorthotitanat
y_i	Volumenanteil der Polymerphase i

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Emulsionspolymerisation und Partikelsynthese	9
2.1	Emulsionspolymerisation	9
2.1.1	Mechanismus	9
2.1.2	Verfahren der Emulsionspolymerisation	14
2.1.3	Morphologie von Latexpartikeln und Strukturlatices	16
2.2	Partikelsynthese	21
2.2.1	Synthesekonzept	22
2.2.2	Synthese	23
2.2.3	Charakterisierung der Partikelarchitektur	27
2.2.4	Untersuchung der Pffropfwirkung von Allylmethacrylat	30
3	Kristallisation von Kolloidpartikeln	34
3.1	Literaturbekannte Herstellungsverfahren kolloidaler Kristalle	34
3.2	Das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter (fcc)	40
3.3	Elastomere Latexfilme mit kolloidal-kristalliner Struktur	43
3.3.1	Latexfilme durch uniaxiales Pressen	43
3.3.2	Analyse der Kristallstruktur mit TEM	46
3.3.3	Modell der Strukturbildung	55
4	Kolloidal-kristalline Latexfilme und Licht	61
4.1	Bragg-Streuung an kolloidal-kristallinen Netzebenen	61
4.2	Transmissionsmessungen	70
4.3	Reflektionsmessungen	76
4.4	Deformation des Kristallgitters durch Dehnung	78
5	Variationsmöglichkeiten des Systems	81
5.1	Änderung der Partikelgröße und der Netzebenenabstände	81
5.2	Reflektionen an den Netzebenen vom (220)-Typ	92
5.3	Variation des Brechungsindexkontrastes	102

6	Technologie	106
6.1	Scale-up: Übertragung der Synthese auf einen 5ℓ-Reaktor	107
6.2	Compoundieren, Pigmentieren und Granulieren	108
6.3	Großflächige Filme und Lamine durch uniaxiales Pressen	109
6.4	Spritzgußtechnologien	115
7	Photonische Kristalle	119
7.1	Partikelsynthese	121
7.2	Kristallisation durch kontrolliertes Trocknen	121
7.3	Invertierung der Kristallstruktur	127
8	Experimenteller Teil	130
8.1	Monomere und Chemikalien	130
8.2	Synthese von Strukturlatexpartikeln	131
8.2.1	PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Latices	131
8.2.2	PS-PMMA-P(EA-co-BA)-Kern-Mantel-Schale-Latices	133
8.2.3	Kern-Mantel-Latices zur Änderung des Brechungsindexkontrastes	133
8.2.4	PS-PEA-Kern-Mantel-Latex für Trocknungsversuche	134
8.3	Latexfilme und Lamine durch uniaxiales Pressen	135
8.4	Spritzgußtechniken	136
8.5	Kolloidale Kristalle durch Trocknen und Invertieren der Template	137
8.6	Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie	138
8.7	Meßmethoden	139
9	Zusammenfassung	141
10	Literaturverzeichnis	146

1 Einleitung und Problemstellung

Kolloidale Kristalle sind Materialien mit geordneten Strukturen, die wie atomare Kristalle aufgebaut sind, aber aus Partikeln mit um das tausendfache größeren Dimensionen bestehen. Als Bausteine fungieren meist kugelförmige Kolloidpartikeln mit Durchmessern im Größenbereich von $0,1\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ ^[1, 2]. Die ersten Beobachtungen von Ordnungsprozessen solcher übermolekularer Bausteine gingen mit der Entdeckung von Tabak- und Tomatenviren einher. Durch Isolieren dieser sehr großen Viren wurden hochgradig monodisperse Modellkolloide verfügbar, die bei bestimmten Konzentrationen in geordnete Zustände übergangen^[1, 3].

Ein weiteres Beispiel für kolloidale Kristalle wurde bei der elektronenmikroskopischen Strukturaufklärung des Opal-Edelsteins durch J. V. Sanders 1964 entdeckt^[4, 5]. Abb. 1.1 zeigt die Aufnahme einer Opalbruchfläche, die leicht mit Fluorwasserstoff angeätzt wurde.

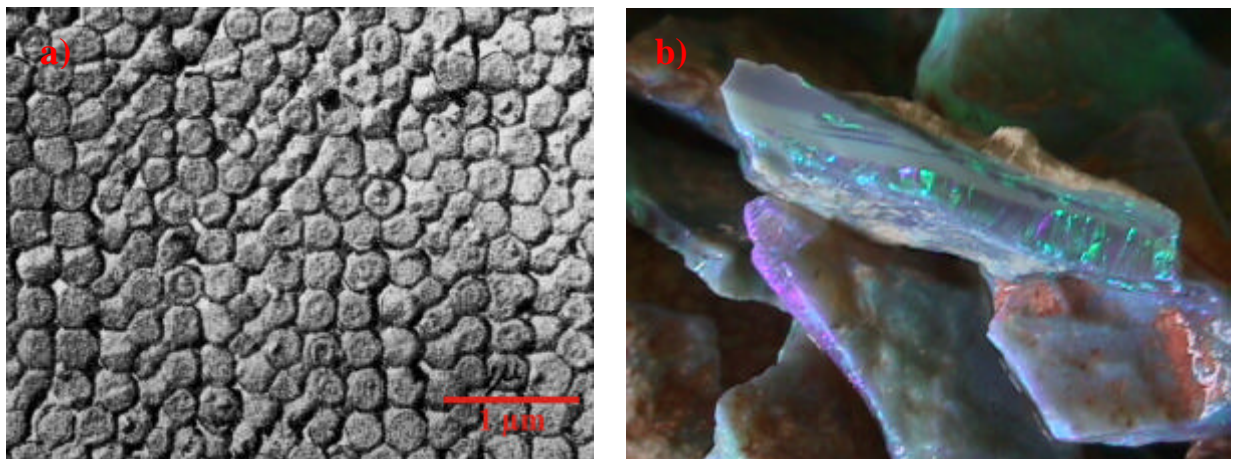


Abb. 1.1. (a) elektronenmikroskopische Aufnahme einer leicht geätzten Opalbruchfläche^[4]; (b) optisches Erscheinungsbild von Opalkristallen.

Die Struktur wird von zwei Silikatmodifikationen unterschiedlichen Wassergehaltes gebildet. Durch Untersuchungen verschiedener Bruchstellen der gleichen Gesteinsprobe konnte bewiesen werden, daß es sich bei Opalen um dreidimensionale Kristalle von monodispersen Silikatkugeln kubisch dichtester Packung handelt. Die Gitterabstände, die sich aus der Größe der Silikatpartikeln ergeben, bewegen sich zwischen 200 und 300 nm.

Kolloidale Kristalle reflektieren Licht im sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereich durch Bragg-Streuung an den Kristallebenen analog der Streuung von Röntgenstrahlung an

Atom- oder Molekulkristallen. Diese Streuung kommt durch die periodische, räumliche Modulation des Brechungsindex im Material zustande. Sie verursacht die starken Farbeffekte von multikristallinen Opalen, die in Abb. 1.1b zu sehen sind.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese polymerer Materialien mit einer kolloidal-kristallinen Struktur wie im natürlichen Opal in einem schnellen und industrietauglichen Prozeß, sowie deren umfassende Charakterisierung.

Die Synthese monodisperser anorganischer oder organischer Partikeln mit Durchmessern von 0,1-1 μm ist seit langem bekannt. Entsprechende Silikatpartikeln können mit der Stöber-Methode^[6-8], monodisperse Polymerkolloide durch Emulsionspolymerisation^[2, 3, 9, 10] erhalten werden. Das eigentliche Problem beim Herstellen von Opalstrukturen besteht in der Kristallisation der Partikeln. Der Energieverlust bei der Kristallisation solcher Partikeln im mesoskopischen Größenbereich ist sehr viel geringer als bei Atomen, die Triebkräfte zur Kristallisation sind deshalb schwach. Zur Kristallisation sind daher zusätzliche Triebkräfte erforderlich^[11].

In Dispersionen können sich kolloidal-kristalline Anordnungen durch Abstoßung gleichsinnig geladener Kolloidpartikeln bilden^[12-17]. Beim Trocknen von Silikat-^[18] oder Polymerdispersionen^[3, 19-23] entstehen kolloidale Kristalle durch die Kapillarkräfte des entweichenden Dispersionsmediums. Durch Sedimentation von Dispersionen können ebenfalls kolloidal-kristallin geordnete Domänen hergestellt werden^[8, 24-27], wobei der Übergang in die geordnete Struktur aus dem Wechselspiel zwischen Gravitationskraft und Brownscher Eigenbewegung der Kolloidpartikeln resultiert. Alle diese Techniken sind aufwendig und führen nur zu kleinen, allerdings sehr gut geordneten Bereichen. Die Proben bestehen zumeist aus vielen Kristalliten unterschiedlicher Orientierung wie im natürlichen Opal. Die Materialien aus Trocknung und Sedimentation sind meist spröde und benötigen ein Trägersubstrat. Die kolloidalen Kristalle in ladungsstabilisierter Dispersion sind flüssig und erfordern eine optische Zelle.

Diese Arbeit hatte deshalb die Herstellung möglichst freitragender und großflächiger Materialien mit kolloidal-kristalliner Struktur zum Ziel. Einige Ergebnisse werden jetzt schon angesprochen, um die Thematik zu erläutern. Spezielle hart-weiche Kern-Mantel-Latices, die kolloidale Kristalle bilden können, wurden durch mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellt (Abb. 1.2)^[28].

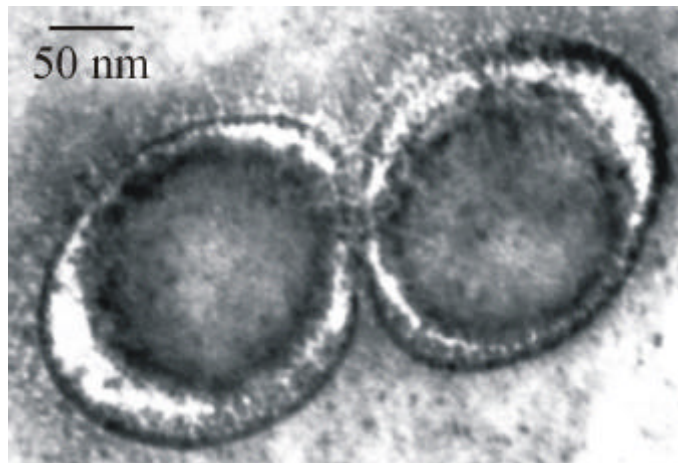


Abb. 1.2. *TEM-Aufnahme von hart-weichen Kern-Mantel-Latexpartikeln zum Herstellen kolloidaler Kristalle (Details in Kap. 2).*

Die Partikeln bestehen aus einem harten, monodispersen Kern aus Polystyrol (PS), der von einer weichen, fließfähigen Mikrophase aus Polyethylacrylat (PEA) ummantelt ist. Die genaue Architektur wird in Kap. 2 diskutiert. Die elastomeren Mäntel dieser Partikeln fließen bei Raumtemperatur zu einer kontinuierlichen Matrix zusammen, in der die harten Kerne eingebettet sind. Dadurch entsteht eine zähe, gummiartige Polymermasse. Diese kann, wie sich zeigen wird, mit polymerüblichen Methoden in der Schmelze verarbeitet werden. Aufgrund der speziellen Partikelarchitektur ordnen sich die harten Kerne in der elastomeren Matrix zu einer kolloidal-kristallinen Struktur, wie Abb. 1.3 demonstriert.

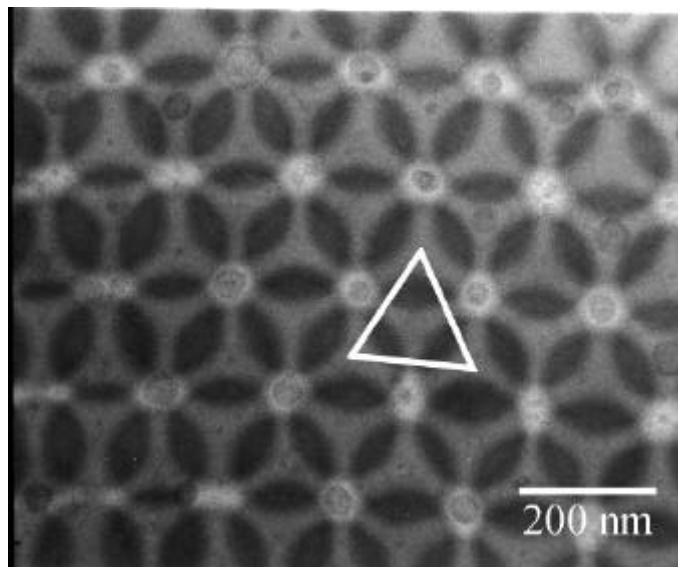


Abb. 1.3. TEM-Aufnahme der kolloidal-kristallinen Struktur eines Latexfilms: Zwei hexagonal-dichtest gepackte Schichten von PS-Kernen (grau) sind in einer Matrix aus PEA (hellgrau) auf Lücke zueinander versetzt gestapelt (Überlagerung: dunkelgrau). Die Position einer dritten Schicht deutet sich in den Zwischenräumen durch Punkte an, wodurch sich eine fcc-Struktur der PS-Kerne ergibt (Details in Kap. 3).

Diese Strukturbildung beruht auf einem neuen Mechanismus zur Bildung von kolloidalen Kristallen, da sie in der Schmelze stattfindet. Die Kristallisation ist schnell, und es können Formteile fast beliebiger Größe und Gestalt freistehend oder als Beschichtung hergestellt werden. Solche Materialien finden Interesse wegen der sehr starken, winkelabhängigen Farbeffekte durch Bragg-Streuung an den PS-Kernen. Die resultierenden Farbeffekte können über die Größe der Latexpartikeln, die die Gitterkonstante der kolloidalen Kristalle bestimmt, und die Orientierung der Kristallstruktur, die sich aus dem Schmelze fluß ergibt, gezielt eingestellt werden (Abb. 1.4).

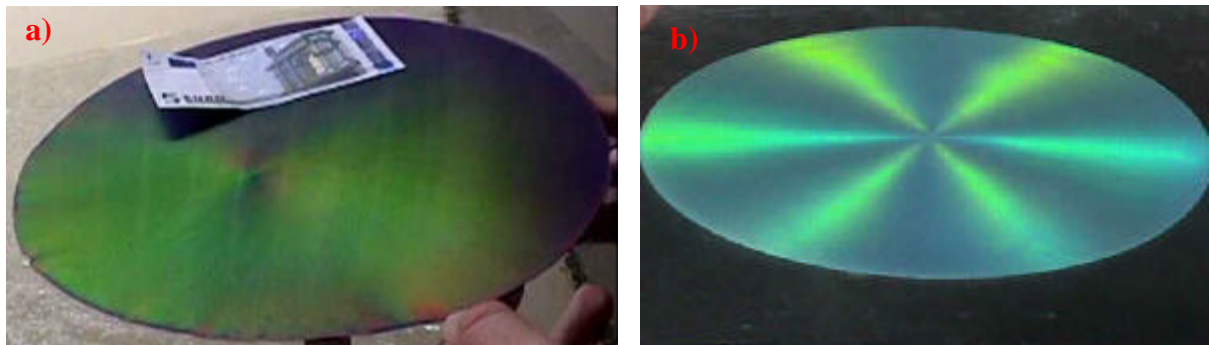


Abb. 1.4. Farbige Reflektionserscheinungen von kolloidal-kristallinen Latexfilmen: (a) homogene Reflektion an der (111)-Ebene; (b) sektorweise Reflektion an der (220)-Ebenen des fcc-Gitters (Details in Kap. 5 und 6).

Bisher sind die kommerziell erhältlichen Effektfarben, die winkelabhängige Farberscheinungen zeigen, stets auf der Basis von Schichtsystemen aufgebaut. Bei Schichtpigmenten wird ein Träger aus Glimmer oder Aluminiumflakes mit verschiedenen Lagen von Metalloxiden beschichtet^[29] (Abb. 1.5).

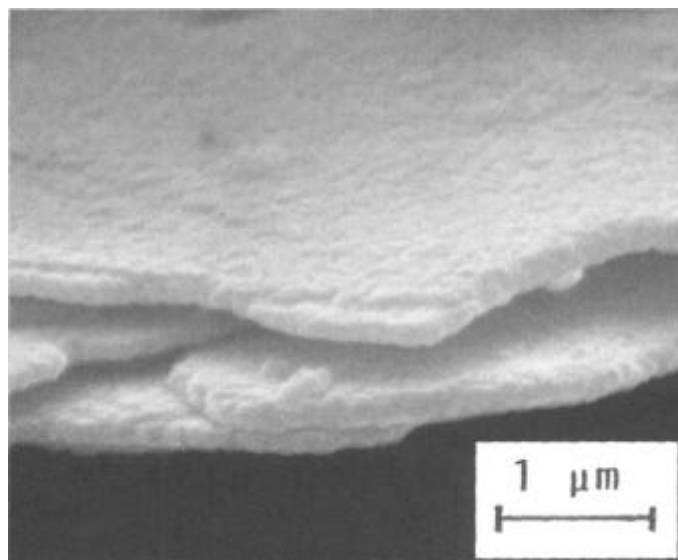


Abb. 1.5. Schicht eines Effektpigments aus hämatitbeschichtetem Glimmer^[29].

Durch die Auswahl der Schichtkomponenten und die Schichtdicke kann eine Vielzahl von winkelabhängigen Farberscheinungen erzeugt werden. Nach diesem Prinzip sind aber nur Pigmentfarbstoffe realisierbar, die in Lacke oder Kunststoffe eingearbeitet werden müssen.

Die Farbwirkung ist stark von der Orientierung der Pigmente in dem Matrixmaterial abhängig. Solche Effektpigmente werden zum Beispiel in Autolacken und als Sicherheitsmerkmal auf den 50 €-Banknoten verwendet. Dreidimensional geordnete kolloidale Kristalle, wie sie in dieser Arbeit diskutiert werden, bieten durch die Vielzahl der Netzebenen und deren unterschiedliche Orientierung viel mehr Möglichkeiten in der Farbgestaltung als Schichtsysteme. Während die Schichtsysteme nur Pigmentkörner liefern, können mit kolloidalkristallinen Gittern große Formkörper realisiert werden.

Neben den Farberscheinungen hat die Theorie der photonischen Kristalle, die 1987 zeitgleich von John und Yablonovitch veröffentlicht wurde^[30, 31], das Interesse an kolloidalen Kristallen in den letzten Jahren geweckt. Nach dieser Theorie kann sich Licht geeigneter Wellenlänge in bestimmten, periodisch strukturierten Materialien in keine Raumrichtung ausbreiten (photonic-band-gaps). Photonen bewegen sich in photonischen Kristallen weitgehend analog zu Elektronen in Halbleitern. Während die Ausbreitung von Elektronen in Halbleitern durch das periodisch variierende Ladungsfeld der Atomrümpfe bestimmt wird, wird Licht in photonischen Kristallen durch das periodische Feld des Brechungsindex beeinflusst. Deshalb werden photonische Kristalle oft auch als optische Analoga zu Halbleitern oder als „photonic band-gap materials“ bezeichnet^[2, 32-39]. Durch gezieltes Dotieren mit Fehlstellen innerhalb des periodischen Gitters können rein optische Schaltelemente wie z.B. optische Transistoren realisiert werden. Dies soll durch den Begriff photonisch – zusammengesetzt aus Photon und der Endung von elektronisch – zum Ausdruck gebracht werden. Das Ersetzen der Halbleitertechnologie durch rein optische Schaltanordnungen würde einen enormen Technologiesprung bedeuten, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht in einem dielektrischen Medium sehr viel höher ist als die von Elektronen in einem Kabel. Licht kann auch einen viel höheren Informationsgehalt pro Sekunde transportieren als Elektronen. Schließlich zeigen Photonen eine schwächere Wechselwirkung mit dem umgebenden Material, was Energieverluste beim Übermitteln und Verarbeiten von Daten minimiert.

Dem sehr breiten und interessanten potentiellen Anwendungsspektrum photonischer Kristalle steht nur eine geringe Anzahl experimenteller Befunde gegenüber. Bisher sind viele Eigenschaften aus Simulationsrechnungen abgeleitet, ohne daß entsprechende Materialien und Charakterisierungsmethoden^[40] existieren. Das Hauptproblem besteht nämlich darin, in kolloidalen Kristallen den für photonische Effekte nötigen hohen Brechungsindexkontrast zu erzeugen und die Perfektion des Materials zu gewährleisten.

Ein vielfach untersuchter Syntheseweg für photonische Kristalle geht von kolloidalen Kristallen aus, die durch Trocknen oder Sedimentation erhalten wurden (Abb. 1.6).

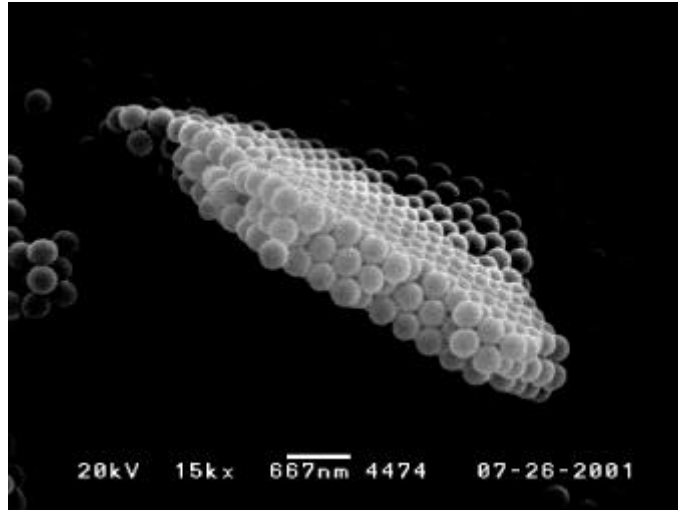


Abb. 1.6. Dreischichtiger kolloidaler Kristall, hergestellt durch kontrolliertes Trocknen einer monodispersen Latexdispersion (Details in Kap. 7).

In solchen kolloidalen Kristallen kann z. B. das Zwickelvolumen, das aus Luft besteht, mit hochbrechenden Anorganika gefüllt werden. Die strukturgebenden Polymer- oder Silikatkügelchen können anschließend entfernt werden, so daß poröse Materialien mit kristallin verteilten Hohlräumen und damit starkem, periodisch moduliertem, Brechungsindexkontrast entstehen. Dieser vielfach untersuchte Syntheseweg für photonische Strukturen, der erstmals von Wijnhoven et al.^[41] begangen wurde, führte unter anderem zu der von Blanco et al.^[42] realisierten Struktur aus makroporösem Silizium (Abb. 1.7). Da solche kolloidale Kristalle aus periodisch angeordneten Hohlräumen in einer hochbrechenden Matrix bestehen, werden sie als inverse Opale bezeichnet.

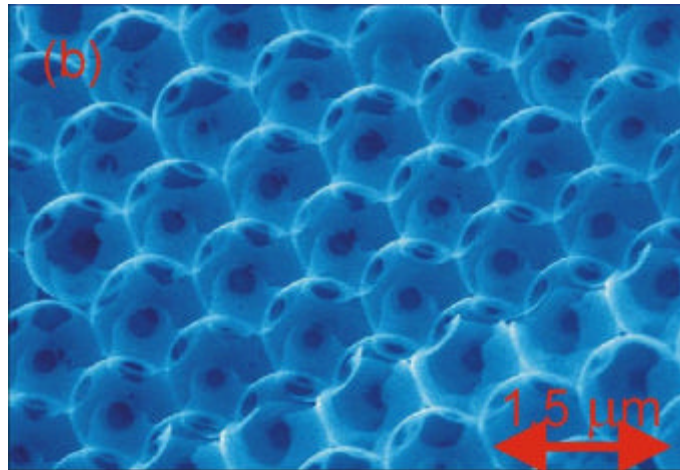


Abb. 1.7. Struktur aus makroporösem Silizium, für die photonische Effekte im Bereich des Infrarotlichts erwartet werden^[42].

Die Herstellung von photonischen Kristallen nach diesem Syntheseweg ist eng mit der Entwicklung neuer Kristallisationsmethoden für Kolloidpartikeln verbunden, die möglichst fehlerfreie, großflächige und orientierte Kristalle liefern sollen. Diesem sich sehr dynamisch entwickelnden Anwendungsgebiet von inversen kolloidalen Kristallen wird daher in dieser Arbeit in einem gesonderten Kapitel Rechnung getragen.

Im wesentlichen befaßt sich die Arbeit aber mit der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur schnellen Produktion von polymeren Opalförmkörpern, wobei die Synthese der Latexpartikeln, das Aufarbeiten der Latices, ihre Organisation zu kolloidal-kristallinen Schichten und deren Verarbeitung zu Formkörpern so weit entwickelt wurde, daß die Verfahren in die Praxis übertragen werden können.

2 Emulsionspolymerisation und Partikelsynthese

Die Kern-Mantel-Schale-Polymerkugeln, aus denen die Opale hergestellt werden sollten, entstanden durch Emulsionspolymerisation.

2.1 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist ein heterogener radikalischer Prozeß mit großer technischer Anwendungsbreite und einer Vielzahl von Variationsmöglichkeiten. Im Standardverfahren werden die Monomeren in Wasser emulgiert und anschließend mit einem wasserlöslichen Initiator zu submikroskopisch kleinen Polymerpartikeln polymerisiert. Die entstehende Dispersion von Polymerpartikeln in Wasser wird als Latex bezeichnet. Latices sind daher als polymere Kolloide einzustufen^[43-46]. Die Emulsionspolymerisation bietet gegenüber den anderen radikalischen Polymerisationsverfahren (Masse-, Lösungs- oder Suspensionspolymerisation) eine Reihe verfahrenstechnischer Vorteile. Die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme wird vom Wasser aufgenommen, und die Viskosität bleibt auch bei hohen Polymerkonzentrationen (bis zu 70 Gew.-%) gering. Aufgrund der speziellen Kinetik lassen sich Polymere mit großen Molekulargewichten bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten herstellen^[47-49].

Von Nachteil sind die Emulgatorrückstände im Emulsionspolymerisat, die die optischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften beeinträchtigen können.

2.1.1 Mechanismus

Der Verlauf des einfachsten Verfahrens der Emulsionspolymerisation, des Batch-Verfahrens, läßt sich nach Smith-Ewart^[50, 51] in drei zeitliche Abschnitte – die Start- oder Nukleationsphase, die Wachstumsphase und die Verarmungsphase – unterteilen. Ein zentraler Punkt in der Theorie der Emulsionspolymerisation ist der Mechanismus der Nukleationsphase. Dazu existieren verschiedene Theorien, als deren zwei wichtigste Vertreter die Theorien von Harkins^[52, 53] und von Fitch et al.^[54, 55] anzusehen sind.

Der heterogene Nukleationsmechanismus nach Harkins geht von einem System aus Wasser, einem darin kaum löslichen Monomeren, einem Emulgator und einem wasserlöslichen

Initiator aus. Die Emulgatormoleküle assoziieren in Wasser oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) zu Mizellen. Die in verdünnten Lösungen meist kugelförmigen Mizellen bestehen aus 20-100 Tensidmolekülen und können in ihrem hydrophoben Kern mit 4-10 nm Durchmesser wasserunlösliche Monomermoleküle einlagern, wobei sie aufquellen. Neben den mit Monomeren beladenen Mizellen liegen viel größere dispergierte Monomertropfen von 1-10 μm Durchmesser vor, die durch Emulgatormoleküle stabilisiert werden.

In Abb. 2.1 ist die Nukleationsphase der Emulsionspolymerisation schematisch dargestellt.

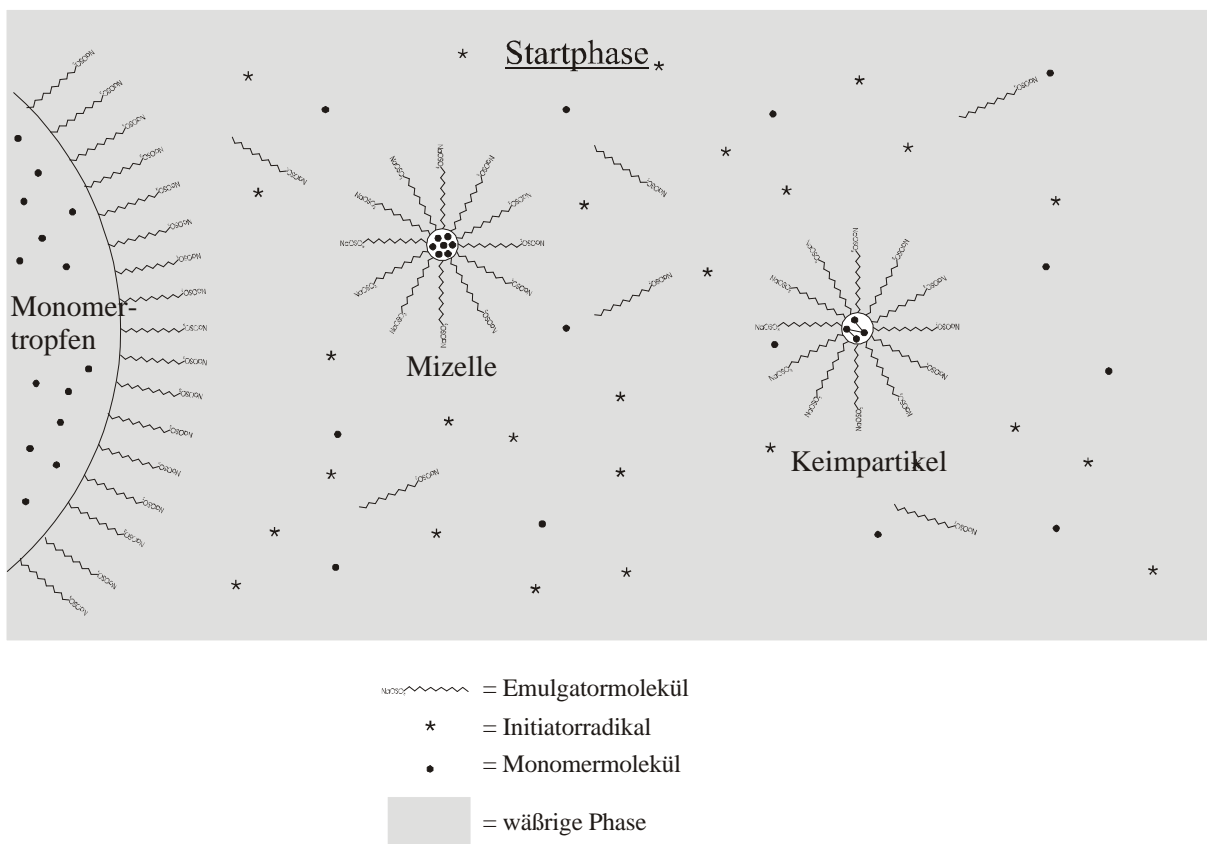


Abb. 2.1. Startphase der Emulsionspolymerisation nach Harkins.

Der Initiator bildet in der wässrigen Phase Radikale, die die Polymerisation in den Monomertropfen oder den Mizellen starten können. Durch die hohe Anzahl von Mizellen (ca. $10^{20} / \ell$) im Vergleich zu den Monomertropfen (ca. $10^{12} / \ell$) ist die Gesamtoberfläche der Mizellen um zwei Ordnungen größer als die der Monomertropfen, so daß ein Polymerisationsstart in den Mizellen sehr viel wahrscheinlicher ist.

Die polymerisierenden Mizellen wachsen unter Aufnahme von weiteren Monomermolekülen aus den Tropfen zu größeren Polymerpartikeln heran. Die vergrößerte Oberfläche wird durch

Emulgatormoleküle aus leeren Mizellen stabilisiert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt in der Nukleationsphase an, da die Polymerisation in immer mehr Mizellen gestartet wird. Das Ende der Nukleationsphase ist erreicht, wenn im System keine leeren Mizellen mehr vorhanden sind. Zu diesem Zeitpunkt sind meist 10-15 % des Monomeren umgesetzt.

Dieser Nukleationsmechanismus wird von wenig wasserlöslichen Monomeren wie Styrol oder Butadien relativ gut befolgt.

Roe^[56] modifizierte die Harkins-Theorie, indem er auch die Möglichkeit eines Polymerisationsstartes in der wässrigen Phase berücksichtigte. Die Emulgatorkonzentration kann dabei auch unterhalb der cmc liegen.

Die Nukleationsphase ist dann beendet, wenn die gesamte Oberfläche der Latexpartikel der Fläche entspricht, die vom Emulgator bedeckt werden kann. Die Anzahl der gebildeten Teilchen kann daher über die Initiator- und Emulgatorkonzentration gesteuert werden^[57]:

$$N = k \cdot \left(\frac{r_i}{m} \right)^{2/5} \cdot (a_s \cdot [S])^{3/5} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

N = Anzahl der gebildeten Partikeln

k = Wirkungsgrad der Radikale, Partikeln zu nukleieren

r_i = Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen im Wasser

m = Volumenwachstumsgeschwindigkeit der Partikeln

a_s = molekularer Platzbedarf des Emulgators

$[S]$ = Emulgatorkonzentration

für: $0,37 < k < 0,53$

Der klassische Nukleationsmechanismus nach Harkins kann auf stärker wasserlösliche Monomere nur bedingt angewandt werden. Für diese wurde von Fitch und Tsai^[54, 55] ein homogener Teilchenbildungsmechanismus vorgeschlagen, nach dem die Reaktion durch Radikale in der wässrigen Phase startet, wobei Oligomerradikale gebildet werden, die zunächst durch Initiatorendgruppen stabilisiert werden. Mit wachsender Kettenlänge nimmt die Wasserlöslichkeit ab, bis eine kritische Kettenlänge erreicht wird, bei der eine Phasenseparation stattfindet und Primärpartikeln gebildet werden, die durch Emulgatormoleküle stabilisiert werden. Bei dieser homogenen Teilchenbildung ist die Anzahl gebildeter Partikeln unabhängig von der Emulgatorkonzentration, die nicht oberhalb der cmc liegen muß. Die Partikelanzahl hängt vielmehr von der Radikalkonzentration und der Wasserlöslichkeit der Oligomerradikale ab. Neu gebildete Oligomerradikale können selbst neue Primärteilchen

bilden oder von schon vorhandenen Partikeln adsorbiert werden. Eine Übersicht über die Wasserlöslichkeiten einiger Monomere ist in Tab. 2.1 zusammengestellt^[58].

Tab. 2.1. *Löslichkeiten von Monomeren in Wasser.*

Monomer	$[M]_{\text{Wasser}}$ [mol/l]
Methylacrylat	$6,16 \cdot 10^{-1}$
Ethylacrylat	$1,84 \cdot 10^{-1}$
Methylmethacrylat	$1,59 \cdot 10^{-1}$
Ethylmethacrylat	$4,54 \cdot 10^{-2}$
Propylacrylat	$4,47 \cdot 10^{-2}$
n-Butylacrylat	$1,09 \cdot 10^{-2}$
n-Butylmethacrylat	$4,23 \cdot 10^{-3}$
Styrol	$1,92 \cdot 10^{-3}$
2-Ethylhexylacrylat	$5,43 \cdot 10^{-4}$

Für die stärker wasserlöslichen Monomeren wie Methylmethacrylat oder Ethylacrylat gilt der homogene Teilchenbildungsmechanismus nach Fitch und Tsai^[59].

Der Nukleationsphase schließt sich die Partikelwachstumsphase an, in der idealerweise keine neuen Latexpartikeln mehr gebildet werden. Durch Diffusion werden laufend Monomermoleküle von den Monomertropfen zu den Latexpartikeln geliefert, quellen diese auf und reagieren durch Polymerisation ab. Ein Gleichgewicht zwischen Quelldruck und Grenzflächenspannung hält die Monomerkonzentration in den Latexteilchen konstant. Dieses Gleichgewicht kann durch die Flory-Rehner-Gleichung beschrieben werden^[60]:

$$\frac{2V_M g}{rRT} = -(\ln f_M + f_P + c f_P^2) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

V_M = Molvolumen des Monomeren

g = Grenzflächenspannung Latexpartikel / Wasser

r = Radius der Latexpartikel

f_M = Volumenbruch des Monomeren

f_P = Volumenbruch des Polymeren

c = Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter

In den polymerisierenden Latexpartikeln entsteht ein stationäres Polymer-Monomer-Gemisch. Der Quelldruck hängt auch vom Vernetzungsgrad des Polymeren ab. Durch starkes Vernetzen wird die Quellbarkeit vermindert, so daß die Latexpartikeln nur wenig Monomeres aufnehmen können.

Auf der Basis dieses Stationaritätsansatzes läßt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der Monomerkonzentration und der mittleren Radikalkonzentration im Latexteilchen formulieren^[49, 61]:

$$v_{br} = k_P \{L\} \frac{n_{R,Lp}}{N_A} [M]_{Lp} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

v_{br} = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

k_P = Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums

$n_{R,Lp}$ = mittlere Zahl der Radikale pro Latexpartikel

N_A = Avogadro-Zahl

$\{L\}$ = Konzentration an Latexpartikeln in der
kontinuierlichen Phase

$[M]_{Lp}$ = Monomerkonzentration in den Latexpartikeln

Für die Radikalkonzentration in den Latexpartikeln wurden von Smith und Ewart Modelle entwickelt, die als Smith-Ewart-Fälle I, II und III bekannt sind. Beim Smith-Ewart-Fall II geht man von folgenden Überlegungen aus:

Wenn ein Initiatorradikal auf ein Latexteilchen trifft, wird eine Polymerkette gestartet. Trifft ein zweites Initiatorradikal dasselbe Teilchen, startet es aber keine neue Kette, sondern terminiert die schon vorhandene. Der Initiator wirkt also auch als Terminator (Initer).

Zu jedem Zeitpunkt enthält demnach ein Latexteilchen entweder genau ein Radikal oder gar keines, im zeitlichen Mittel also ein halbes. Der Smith-Ewart-Fall II ist deshalb auch als 0 – 1 Modell bekannt. Damit vereinfacht sich Gl. 2.3 zu

$$v_{br} = k_p \{L\} \frac{1}{2 N_A} [M]_{Lp} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Dieser Ansatz gilt für relativ geringe Umsätze. Bei höheren Umsätzen und großen Teilchendurchmessern tritt ein Geleffekt auf, und die mittlere Zahl der Radikale pro Latexteilchen kann steigen (Smith-Ewart-Fall III). Umgekehrt sinkt die Zahl bei raschem Transport von Radikalen aus den Latexpartikeln (Smith-Ewart-Fall I).

Die Wachstumsphase endet, wenn die Monomertropfen aufgebraucht sind. Zu diesem Zeitpunkt sind meist 60-80% des Monomeren umgesetzt.

Der Partikelwachstumsphase schließt sich die Verarmungsphase an, in der nur noch das in den Latexpartikeln vorhandene Restmonomere auspolymerisiert. Wegen der Abnahme der Monomerkonzentration sinkt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. In der Technik wird die Polymerisation deshalb oft zur Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute nach der Wachstumsphase beendet und das Restmonomere abgetrennt.

2.1.2 Verfahren der Emulsionspolymerisation

Bisher wurde das Batch-Verfahren diskutiert, man kann bei der Emulsionspolymerisation aber auch im semikontinuierlichen und im kontinuierlichen Betrieb arbeiten^[62].

Beim Batch-Verfahren werden alle Komponenten am Anfang der Reaktion vorgelegt. Werden thermisch zerfallende Initiatoren verwendet, wird die Polymerisation isotherm bei erhöhter Temperatur geführt. Bei adiabatischer Reaktionsführung, die meistens von Raumtemperatur ausgeht, verwendet man Redoxsysteme als Initiatoren. Das Gemisch heizt sich durch die entstehende Reaktionswärme selbst auf, so daß es zu einer Selbstbeschleunigung der Polymerisation kommt. Bei Copolymerisationen ist zu beachten, daß sich die Copolymer-

zusammensetzung mit der Reaktionszeit ändern kann, da das reaktivere Monomere bevorzugt polymerisiert, so daß es zur Bildung eines Gradienten innerhalb der Partikeln kommen kann. Sind die entstehenden Copolymere miteinander unverträglich, können Phasenseparationsprozesse innerhalb der Partikeln stattfinden, so daß strukturierte Latices erhalten werden (vergleiche Abschnitt 2.1.3).

Beim semikontinuierlichen Verfahren werden eine oder mehrere Substanzen kontinuierlich zugegeben, entweder die Monomeren oder eine Emulsion aus Monomeren, Seifenlösung und Initiator. Das Dosieren kann langsamer eingestellt werden als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dann reagieren die zugeführten Monomeren sofort ab: Es bildet sich kein Monomerüberschuß in der Reaktionsmischung. Man bezeichnet diese Art der Prozeßführung als „starved-feed“-Verfahren. Beim Verwenden von Monomergemischen entspricht die Copolymerzusammensetzung den zum jeweiligen Zeitpunkt zugeführten Monomeranteilen. Die Teilchenbildungsphase läßt sich beim semikontinuierlichen Verfahren von der Wachstumsphase experimentell abtrennen. Wird beim Start der Reaktion anstelle von Wasser eine schon fertig auspolymerisierte Polymerdispersion mit sehr kleinen Keimpartikeln vorgelegt, kann die Reaktion so gesteuert werden, daß keine Neubildung von Partikeln stattfindet. Das zugeführte Monomere polymerisiert ausschließlich auf die schon vorhandenen Saatpartikeln auf. Mit diesem Verfahren lassen sich Partikelgrößen sehr genau und gezielt einstellen.

Durch ein sprunghaftes Erhöhen der Emulgator- oder Initiatorkonzentration während der Wachstumsphase kann eine Neubildung von Partikeln induziert werden. Dies wird als Sekundärnukleation bezeichnet. Hierdurch können bimodale Größenverteilungen gezielt eingestellt werden.

Weiterhin lassen sich mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen mehrstufigen Emulsionspolymerisation aufeinander aufbauende Schichten verschiedener Polymerphasen realisieren, wenn die beteiligten Polymeren unverträglich sind. So werden strukturierte Latices erhalten.

Beim kontinuierlichen Verfahren werden alle Substanzen stetig dem Reaktor zugeführt, und der entstandene Latex wird ständig abgezogen. Nicht umgesetzte Monomere können abgetrennt und im Kreislauf geführt werden.

Industriell werden Latices hauptsächlich in semikontinuierlichen Prozessen dargestellt. Hohe Flexibilität, einfache Temperaturkontrolle des Reaktors und gute Steuerung der Zusammensetzung bei Copolymerisationen zeichnen diese Prozeßführung aus.

2.1.3 Morphologie von Latexpartikeln und Strukturlatices

Die Morphologie von homopolymeren Latices, die aus einem einzigen Polymeren aufgebaut sind, wird bestimmt durch die Größe der Partikeln, ihre Dispersität und ihre Gestalt. Die Größe von Latexpartikeln liegt normalerweise zwischen 50 nm und 1 µm. Mit dem speziellen Verfahren der Mikroemulsionspolymerisation kann der Größenbereich nach unten bis auf 10 nm ausgedehnt werden^[63-65]. Durch Verfahren, die mit dynamischer Quellung und anschließender Polymerisation arbeiten, können sehr große Partikeln von bis zu 10 µm hergestellt werden^[66]. Die Dispersität der Latices kann in einem weiten Bereich variiert werden. Die Emulsionspolymerisation ist ein Verfahren, das sich zum Herstellen hochgradig monodisperser Kolloidpartikeln eignet, die als Größenstandards Verwendung finden. Daneben können aber auch polydisperse Latices oder oligomodale Verteilungen über die Synthesebedingungen eingestellt werden. Zum Herstellen von Latexdispersionen mit sehr hohen Feststoffgehalten (>50 Gew.-%) sind solche polydispersen Systeme nötig, da monodisperse Latexdispersionen dann nicht mehr stabil bzw. nicht mehr rührbar sind^[67].

Zugang zu einer noch viel größeren Strukturvielfalt eröffnet die mehrstufige Emulsionspolymerisation unter Verwendung unterschiedlicher Monomere, durch die mikrophasen-separierte Latexpartikeln mit verschiedenen Architekturen gewonnen werden können. Bei der mehrstufigen Emulsionspolymerisation wird zunächst ein erstes Polymeres hergestellt, in dessen Dispersion dann ein zweites Monomeres polymerisiert wird. Das zugefügte Monomere kann unter Neubildung von Partikeln durch Sekundärnukleation oder in den schon vorhandenen Partikeln polymerisieren, die dann als sogenannter Saatlatex dienen. Die Sekundärnukleation, die zu neuen Teilchen führt, kann vermieden werden, wenn die Emulgatorkonzentration stets unterhalb der cmc bleibt, die Initiatorkonzentration niedrig gehalten wird und die Konzentration der Saatlatexpartikeln hoch ist^[68]. Daher wird das zweite Monomere meist unter starved-feed-Bedingungen polymerisiert.

Für die Morphologie von Strukturlatices ist der Ort der Polymerisation des Zweitmonomeren und die Migration der wachsenden Polymerketten in den Saatlatexpartikeln ausschlaggebend. Abb. 2.2 zeigt mögliche Morphologien von Strukturlatexpartikeln.

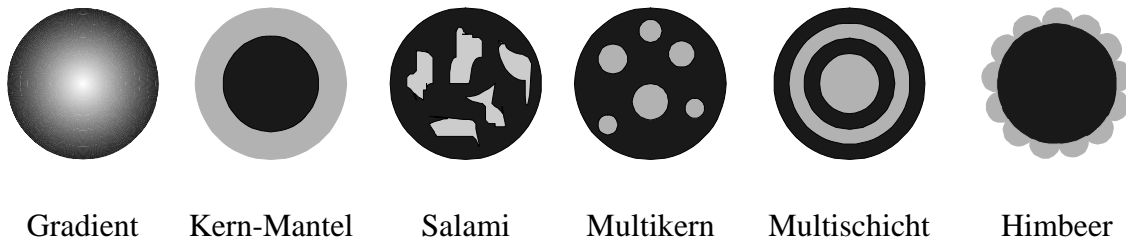


Abb. 2.2. *Morphologien von Strukturlatexen.*

Die Gestalt von Latexpartikeln ist in fast allen Fällen kugelförmig. Durch gesteuerte Phasenseparations- oder Kristallisationsprozesse während der Polymerisation konnten aber auch andere Morphologien realisiert werden (Abb. 2.3).

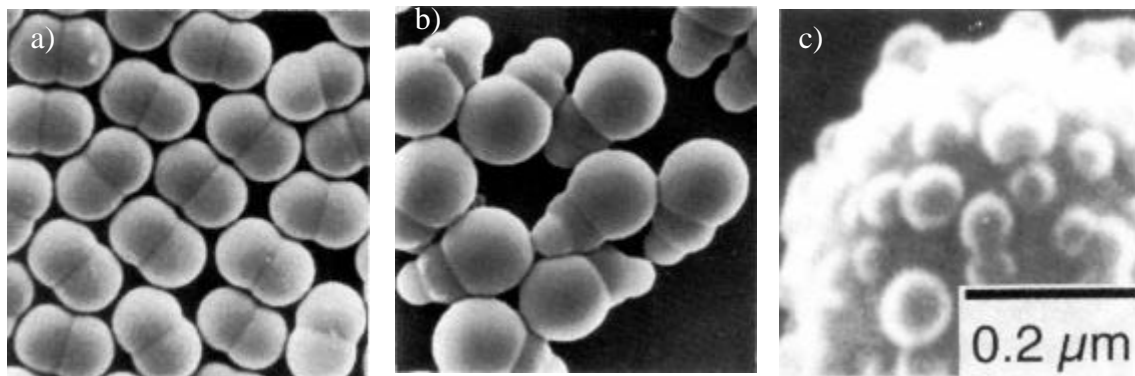


Abb. 2.3. *Ungewöhnliche Latexmorphologien: (a) Sandwich-; (b) Eiscreme-Waffel- (c) Himbeer-Struktur* ^[46]

Die Partikelarchitektur kann thermodynamisch und kinetisch gesteuert werden. Die thermodynamische Stabilität des Systems hängt von den Grenzflächenenergien der beteiligten Polymeren ab. Die freie Enthalpie für ein System mit inneren Grenzflächen ergibt sich aus den Grenzflächenspannungen wie folgt:

$$\Delta G = \sum g_{ij} \cdot A_{ij} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

ΔG = freie Enthalpie

g_{ij} = Grenzflächenspannung an der
Grenzfläche der Phasen i und j

A = Phasengrenzfläche

Bei der Synthese von Strukturlatices muß neben den Grenzflächen zwischen verschiedenen Polymeren auch die Grenzfläche zwischen der wäßrigen Phase und der durch die Tensidhülle stabilisierten Oberfläche der Latexpartikeln beachtet werden^[69-71]. Bei einem System aus zwei Polymeren (I und II) ergibt sich für die freie Enthalpie des Systems:

$$\Delta G = g_{I-II} \cdot A_{I-II} + g_{I-H_2O} \cdot A_{I-H_2O} + g_{II-H_2O} \cdot A_{II-H_2O} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Bei der Kombination eines hydrophilen Polymeren mit einem hydrophoben Polymeren ist die Architektur, bei der das hydrophile Polymere den Mantel bildet, thermodynamisch immer begünstigt.

Bei der Synthese von Strukturlatices können aber auch thermodynamisch instabile Partikelmorphologien gebildet werden, wenn dies kinetisch begünstigt ist. Während die thermodynamisch stabilste Architektur durch die chemische Zusammensetzung der Latices vorgegeben ist, können kinetisch kontrollierte Partikelmorphologien über die Art der Prozeßführung erreicht werden.

Die Kinetik der zweistufigen Emulsionspolymerisation hängt ab von der Beweglichkeit der Monomeren in der wäßrigen Phase und in den Saatpartikeln, der Bildung und Beweglichkeit von Oligomerradikalen und der Migrationsfähigkeit der Makromoleküle. Durch diese komplexen Effekte ist eine Voraussage der tatsächlich entstehenden Partikelmorphologien schwierig. Zur gezielten Synthese bestimmter Partikelarchitekturen hat sich aber eine grobe Einteilung bewährt, die auf Unterschieden in der Hydrophilie der Polymeren beruht^[72-75]

Polymere gleicher Hydrophilie

Legt man einen Latex aus einem Polymeren I als Saatlatex für die Polymerisation eines Monomeren, das zum Polymeren II reagiert, vor und stimmt die Hydrophilie der Polymeren I und II ungefähr überein, werden Latexpartikeln erhalten, deren Mäntel relativ reich an Polymerem II sind und deren Kerne bevorzugt das Polymere I enthalten. Für diesen Befund gibt es zwei unterschiedliche Erklärungsmodelle.

Nach Keusch et al.^[76] reichert sich das Monomere an der Partikeloberfläche des Polymeren I an, da Monomere tendenziell hydrophiler als Polymere sind, so daß das Wachstum schichtweise erfolgt.

Das von Napper^[77] vorgeschlagene Modell geht von einer einheitlichen Monomerverteilung in den Partikeln aus und erklärt die bevorzugte Bildung von Kern-Mantel-Architekturen über

die Bildung von Oligomerradikalen bei der Polymerisation des Monomeren. Die Oligomerradikale mit ihren hydrophilen Initiatorendgruppen reichern sich demnach an der Oberfläche der Latexpartikeln an, so daß das Monomere aus dem Partikelinneren zu diesen reaktiven Zentren diffundiert und dort polymerisiert. Führt man die Reaktion unter starved-feed Bedingungen durch, kann sich das Monomere nicht in den Latexpartikeln anreichern. Dann ist das Modell von Keusch plausibler. Läßt man dagegen das Quellen des Saatlatex durch das Monomere zu, ist die Erklärung von Napper verständlicher. Durch ausreichendes Vernetzen des Saatlatex kann man das Quellen der Saatpartikeln verhindern, so daß die Polymerisation des Monomeren zwangsläufig zur Bildung von Kern-Mantel-Architekturen führt.

Als Beispiel für ein System zweier Polymerer ähnlicher Hydrophilie können Strukturlatexpartikeln aus PEA und PMMA dienen.

Polymeres II hydrophiler als Polymeres I

Ist das Polymere II hydrophiler als das Polymere I, ist die Bildung einer Kern-Mantel-Architektur mit einem Mantel aus dem Polymerem II und einem Kern aus dem Polymerem I sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt.

Wenn das zugesetzte Monomere stark hydrophil ist, entstehen schon in der wäßrigen Phase Oligomerradikale, die sich dann in der Tensidhülle der Latexpartikeln aus dem Polymeren I einlagern, wo sie Mikrodomänen bilden, die sich schließlich zu einem geschlossenen Mantel des Polymeren II verbinden. Reicht das zugesetzte Monomere nicht zur Bildung eines geschlossenen Mantels aus, resultieren Himbeerstrukturen.

Polymeres I hydrophiler als Polymeres II

Ist das Polymere I hydrophiler als das Polymere II, kann es zum Entstehen von Salami-, Multikern- oder inversen Kern-Mantel-Strukturen kommen. Bei diesen Systemen steht die thermodynamisch günstigste Architektur im Gegensatz zur kinetisch bevorzugten. Aus kinetischen Gründen bilden sich zunächst oberflächennahe Mikrodomänen des Polymeren II, die jedoch aufgrund ihrer hohen Grenzflächenenergie gegenüber der wäßrigen Phase ins Partikelinnere tendieren. Die Polymerketten können aufgrund ihrer eingeschränkten Migrationsfähigkeit im Saatpolymeren jedoch nur langsam diffundieren, wodurch die Bildung der thermodynamisch günstigsten, inversen Kern-Mantel-Architektur verhindert werden kann. Die Partikelarchitektur kann bei solchen Systemen deshalb stark durch die Reaktionsführung

beeinflusst werden^[78]. Wird das Monomere so schnell zum Saatlatex zugegeben, daß es sich anreichern und die Latexpartikel aufquellen kann, wird der Prozeß eher thermodynamisch kontrolliert, und es resultiert eine inverse Kern-Mantel-Architektur. Wird hingegen das Monomere langsam unter starved-feed-Bedingungen zugesetzt, verläuft der Prozeß eher kinetisch kontrolliert, und es entsteht eine Architektur mit oberflächennahen Domänen des Polymeren II.

In Abb. 2.4 sind einige Partikelarchitekturen dargestellt, die bei dieser Kombination von Polymeren resultieren können.

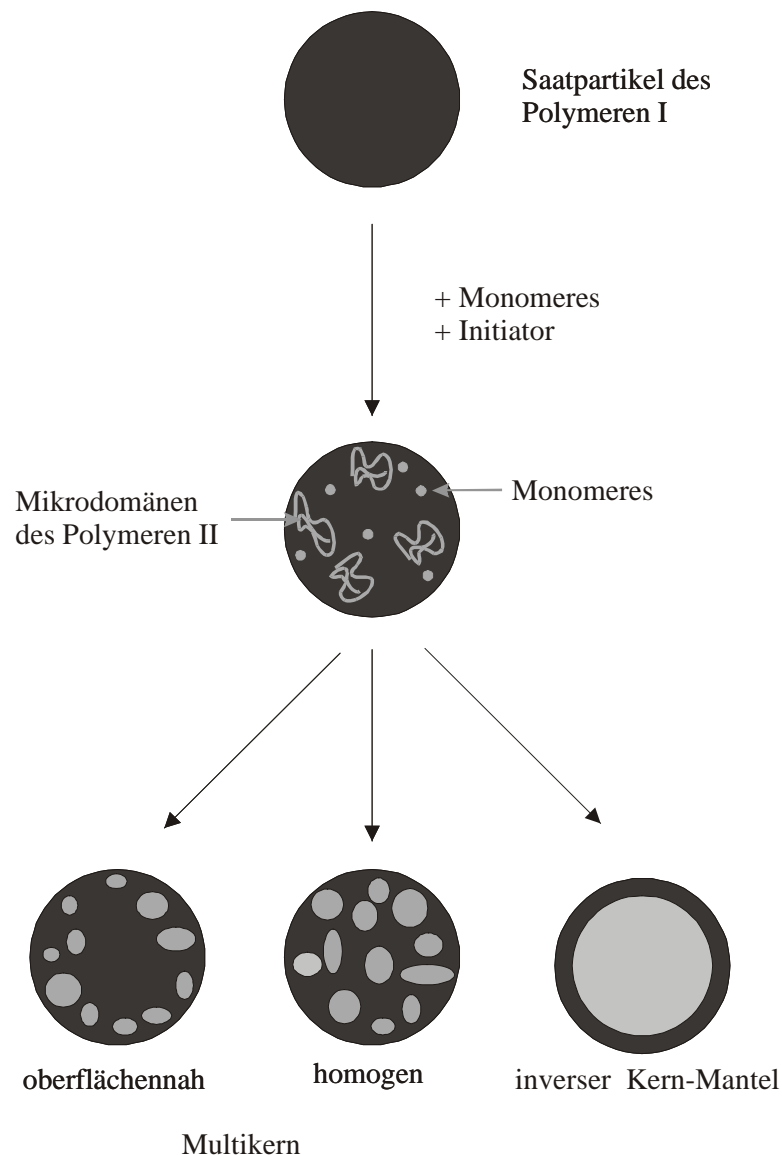


Abb. 2.4. Mögliche Partikelmorphologien: Polymeres I (schwarz) hydrophiler als Polymeres II (grau)

2.2 Partikelsynthese

Diese Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung des gesamten Verfahrens zur schnellen Herstellung von polymeren Formkörpern mit kolloidal-kristalliner Ordnung. In Abb. 2.5 sind die Schritte der Polymerisation, der Latexisolierung und der Kristallisation der Latexmasse skizziert.

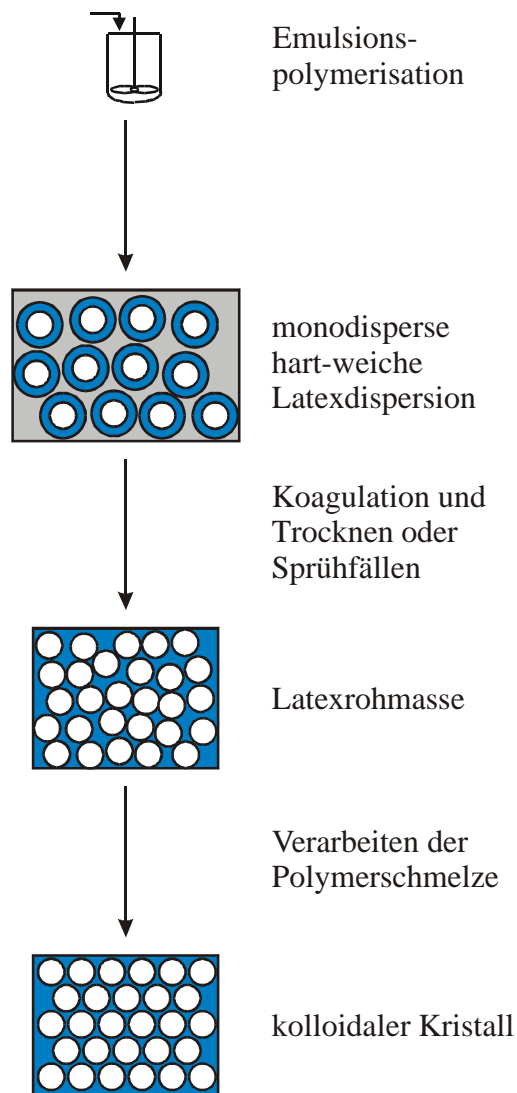


Abb. 2.5. *Latexsynthese und Herstellung von Formkörpern mit kolloidal-kristalliner Struktur.*

In diesem Abschnitt wird der erste Schritt, das Herstellen von Kern-Mantel-Schale-Partikeln mit einer wohldefinierten Partikelarchitektur, die in den folgenden Schritten zu einer kolloidal-kristallinen Struktur in Latexformkörpern führt, erläutert. Das Synthesekonzept für diese Partikeln ist deshalb besonders wichtig.

2.2.1 Synthesekonzept

In dreistufiger Emulsionspolymerisation wurden Kern-Mantel-Schale-Latices mit einem Kern aus Polystyrol (PS), der mit Butandioldiacrylat (BDDA) hoch vernetzt wurde, einer Zwischenschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA), das mit Allylmethacrylat (ALMA) vernetzt wurde, und einer Schale aus aufgepfropftem Polyethylacrylat (PEA) hergestellt.

Die Architektur ist in Abb. 2.6 skizziert.

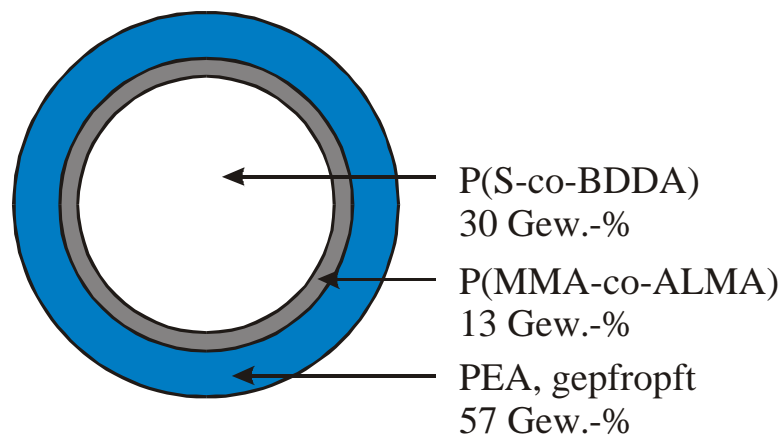


Abb. 2.6. Schema der Partikelarchitektur, die in späteren Verarbeitungsschritten zu kolloidal-kristallinen Latexfilmen führt.

Folgende Forderungen wurden bei der Wahl der Partikelarchitektur berücksichtigt:

- Der PS-Kern ist stark vernetzt, um ein Quellen der Partikeln während der Emulsionspolymerisation zu vermeiden. Dadurch entstehen monodisperse Partikeln. Die vernetzten Kerne behalten auch später bei der Schmelzeverarbeitung ihre Form.
- PS besitzt einen für Polymere besonders hohen Brechungsindex von $n_{PS} = 1,59$.
- Die Zwischenschicht aus PMMA ist mit ALMA vernetzt. Sie dient als Pfropfgrundlage für den PEA-Mantel und ist daher nur dünn.
- Der Mantel aus PEA muß unvernetzt sein, da er später im Film die Matrix bildet, die fließfähig sein muß. Der PEA-Mantel muß aber durch Pfropfen auf der PMMA-Zwischenschicht festgehalten werden, damit die Partikelarchitektur auch in der Schmelze erhalten bleibt. Da die PEA-Schale dick sein soll, zugleich aber möglichst alle Ketten gepfropft sein sollen, müssen diese sehr lang sein. Das Molekulargewicht des PEA ist daher hoch.

- Die Glas temperatur von PEA liegt bei $T_g = -24\text{ °C}^{[79]}$, weshalb die Latexfilme bei Raumtemperatur Elastomere bilden. Der Volumenanteil der Elastomerhülle ist so gewählt, daß ausreichende Filmelastizität und außerdem gute Fließeigenschaften während der Schmelzverarbeitung resultieren. Wenn der PEA-Mantel zu dünn ist, werden nur unschmelzbare Pulver oder rissige Latexfilme erhalten. Wenn der PEA-Mantel zu dick ist, verhält sich das Material nach dem Isolieren wie ein Schmelzkleber.
- Die Brechungsindices von PMMA, $n_{\text{PMMA}} = 1,49$, und PEA, $n_{\text{PEA}} = 1,47$, sind niedrig und einander ähnlich. Damit wird ein für Polymersysteme großer Brechungsindexkontrast gegenüber dem PS-Kern von $\Delta n \approx 0,12$ erreicht.
- Die Kern-Mantel-Schale-Architektur ist begünstigt, da der Kern und die Zwischenschicht vernetzt sind und das hydrophile PEA vor allem an der Grenzfläche der Partikeln zum Wasser entsteht.
- Die Gesamt partikeln wurden auf einen Durchmesser zwischen 150-300 nm eingestellt, damit optische Effekte im sichtbaren Wellenlängenbereich resultieren.

2.2.2 Synthese

Die Kern-Mantel-Schale-Latices wurden, wie in Abb. 2.7 gezeigt, in dreistufiger Emulsionspolymerisation hergestellt.

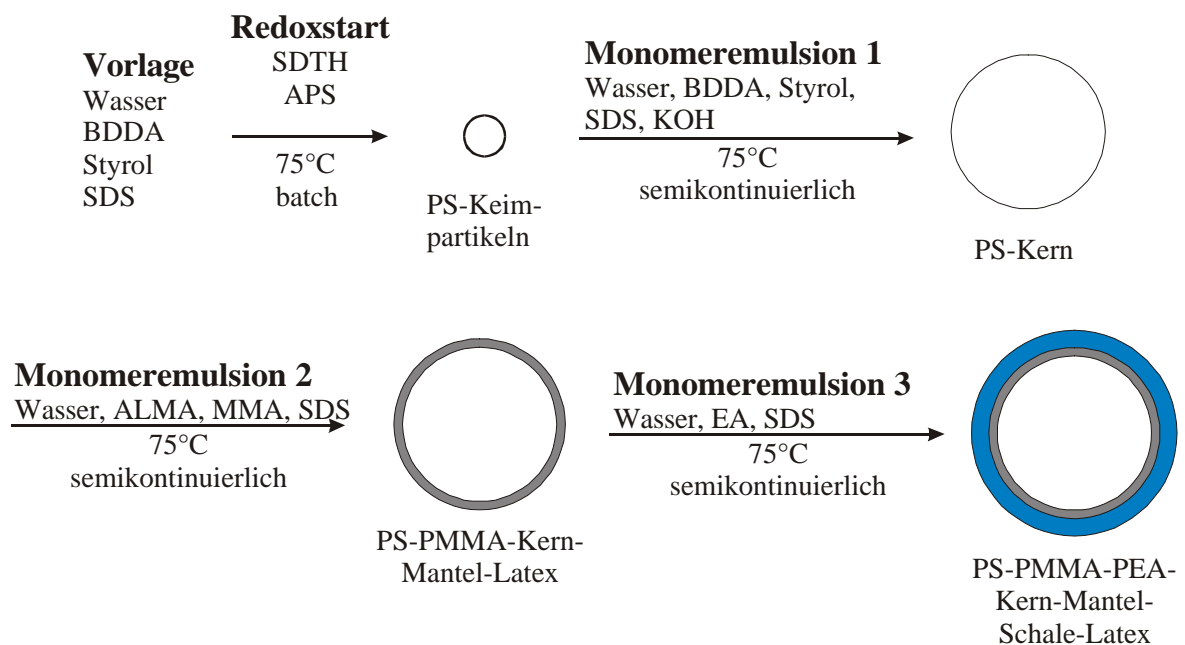


Abb. 2.7. Synthese der PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikeln.

Die Reaktionen wurden in einem doppelwandigen 1 l-Glasreaktor durchgeführt, der auf 75 °C thermostatisiert und mit Propellerrührer, Rückflußkühler und Inertgaszufuhr ausgestattet war. Während der Synthese wurde in langsamem Strom Argon durchgeleitet.

PS-Keime:

Zunächst wurden in einem Batch-Ansatz Keimpartikeln aus PS, das mit 10 Gew.-% BDDA vernetzt war, hergestellt. Als Initiator wurde Ammoniumperoxodisulfat (APS) verwendet, der Emulgator war Natriumdodecylsulfat (SDS). Die Reaktion wurde durch Redoxstart mit Natriumdithionit (SDTH) als Reduktionsmittel eingeleitet. Folgender Ablauf hat sich bewährt: Eine Vorlage aus Wasser, Styrol, BDDA und SDS wurde auf 4 °C gekühlt. Die Hälfte des SDTH wurde in wenig Wasser gelöst zugegeben, dann wurde die Emulsion in den auf 75 °C vorgewärmten Reaktor gefüllt. Sofort danach wurde das APS und das restliche SDTH, das jeweils in wenig Wasser gelöst war, zugespritzt. SDTH wurde in starkem Unterschub eingesetzt, so daß nur ein Teil des APS für den Redoxstart verbraucht wird. Das überschüssige APS sorgt durch langsamen, thermischen Zerfall für den Fortlauf der Reaktion. Der gesamte Startvorgang muß zügig durchgeführt werden, damit alle Keimpartikel möglichst zeitgleich gebildet und somit monodisperse Partikeln erhalten werden. Nach etwa 7 min war der Start an einer bläulichen Tyndall-Trübung zu erkennen. Nach etwa 20 min war die Bildung der Keimpartikeln, die einen Durchmesser von 20-30 nm hatten, abgeschlossen, und die Emulsion nahm eine weiß-undurchsichtige Farbe an.

PS-Kerne:

Dann wurde eine Monomeremulsion aus Styrol, Wasser, BDDA, SDS und KOH innerhalb von 120 min gleichmäßig zugetropft. Die wachsenden Latexpartikeln wurden durch das in der Monomeremulsion enthaltene SDS stabilisiert. Die niedrige Konzentration an SDS verhindert dessen Anreicherung in der wäßrigen Phase. Das gesamte SDS soll an der Oberfläche der wachsenden Latexpartikeln adsorbiert sein, damit die Neubildung von Partikeln (Sekundärnukleation) unterbunden wird^[68]. Durch das langsame Zutropfen der Monomeremulsion reichert sich keine Reaktionskomponente im Reaktor an. Es werden idealerweise gerade soviel Edukte zugetropft, wie auch für die Polymerisation verbraucht werden (starved-feed-Bedingungen). Diese Emulsion wurde mit KOH basisch eingestellt, da der pH-Wert der Dispersion sonst durch den thermischen Zerfall des Initiators stark sinkt (bis pH = 1-2), was die Wirkung des Emulgators und somit die Stabilität der Dispersion beeinträchtigen würde. Nach dem Ende der Zugabe wurde zum vollständigen Umsetzen noch 40 min gerührt.

PMMA-Zwischenschicht:

Im Anschluß wurde eine zweite Monomeremulsion aus Wasser, Methylmethacrylat (MMA), ALMA und SDS in 30 min kontinuierlich zudosiert. Zur vollständigen Polymerisation wurde eine Nachreaktionszeit von 45 min eingehalten.

PEA-Mantel:

Schließlich wurde eine Monomeremulsion aus Wasser, Ethylacrylat (EA) und SDS in 240 min kontinuierlich zudosiert. Die Nachreaktionszeit dieser Stufe betrug 120 min.

Die Einwaagen eines repräsentativen Versuchs sind in Tab. 2.2 zusammengestellt. Diese Vorschrift kann als Basisrezept angesehen werden. Variationen werden an späterer Stelle diskutiert.

Tab. 2.2. *Einwaagen der Ausgangsrezeptur für Kern-Mantel-Schale Latices.*

Vorlage	Redoxstart	Monomer-emulsion 1	Monomer-emulsion 2	Monomer-emulsion 3
217 g Wasser	50 mg SDTH	90 g Wasser	40 g Wasser	139 g Wasser
0,4 g BDDA	250 mg APS	6,6 g BDDA	27 g MMA	130 g EA
3,6 g Styrol	50 mg SDTH	59,4 g Styrol	3 g ALMA	
100 mg SDS		0,3 g SDS (0,45 Gew.-% des Monomeren)	0,15 g SDS (0,5 Gew.-% des Monomeren)	0,33 g SDS (0,25 Gew.-% des Monomeren)
		0,1 g KOH		

Die Umsetzung des Synthesekonzeptes bereitete anfänglich erhebliche Schwierigkeiten. Da die elastomere Außenschale ein möglichst hohes Molekulargewicht haben soll, darf während der gesamten Reaktion nur eine geringe Initiatormenge zugesetzt werden, weshalb anfangs nur sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht wurden. Gleichzeitig müssen die „starved-feed“- Bedingungen sehr genau eingehalten werden. Bei zu langsamer Zugabe der Monomeremulsionen bricht die Reaktion ab. Bei einer zu schnellen Zugabe der Monomeremulsionen reichert sich das Monomere im Reaktor an. Dabei wird insbesondere während der Synthese der PS-Kerne der in der Monomeremulsion enthaltene Emulgator von den wachsenden Partikeln adsorbiert, so daß er nicht mehr zur Stabilisierung der Monomertropfen in der Emulsion zur Verfügung steht. Da die Latexpartikel durch die ungewöhnlich hohe Vernetzungsdichte nur in sehr geringem Maße quellen und das überschüssige Monomere daher nicht aufnehmen können, trennt sich dieses und bildet eine

aufschwimmende Schicht, die im weiteren Verlauf der Reaktion langsam zu einem Gel wird, so daß die Reaktion abgebrochen werden muß. Daher mußte insbesondere der Startschritt optimiert werden. Mit der oben angegebenen Rezeptur konnten recht hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bei relativ niedrigen Initiatorkonzentrationen erreicht werden. Die „starved-feed“-Bedingungen sind durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit sehr viel einfacher einzuhalten. Dies hat auch einen großen Einfluß auf die Größenverteilung der Partikeln.

Die einzelnen Synthesestufen müssen streng voneinander getrennt verlaufen, so daß es nicht zum Vermischen der Monomerbestandteile aus den zugeführten Monomeremulsionen kommt. Wenn sich z. B. die Monomeremulsionen 2 und 3 mischen, wird die PEA-Phase zu einem geringen Teil durch das in der Monomeremulsion 2 enthaltene ALMA vernetzt. Dies bewirkt auch bei sehr geringen Vernetzungsgraden eine Verschlechterung der Filmbildungseigenschaften der Dispersionen und ist daher für die nachfolgenden Verarbeitungsschritte von Nachteil.

Während sich der Gewichtsanteil des PS-Kernes zu dem des PMMA-Mantels als relativ variabel erwies, mußte der Gewichtsanteil der PS-PMMA-Kern-Mantel-Partikeln zur elastomeren Außenschale in sehr engen Grenzen optimiert werden. Wenn der elastomere Außenmantel zu dünn ist, kann das Material nicht weiterverarbeitet werden, da es nach dem Isolieren als klebriges, unschmelzbares Pulver vorliegt, so daß es unbrauchbar ist. Wenn der Außenmantel zu dick ist, führt dies zu einer allmählichen Verschlechterung der Probenqualität.

2.2.3 Charakterisierung der Partikelarchitektur

Am Ende jeder Synthesestufe wurde eine Probe entnommen. Diese wurden stark verdünnt, auf einem carbonbeschichteten Kupfernetz niedergeschlagen und mit TEM untersucht (Abb. 2.8).

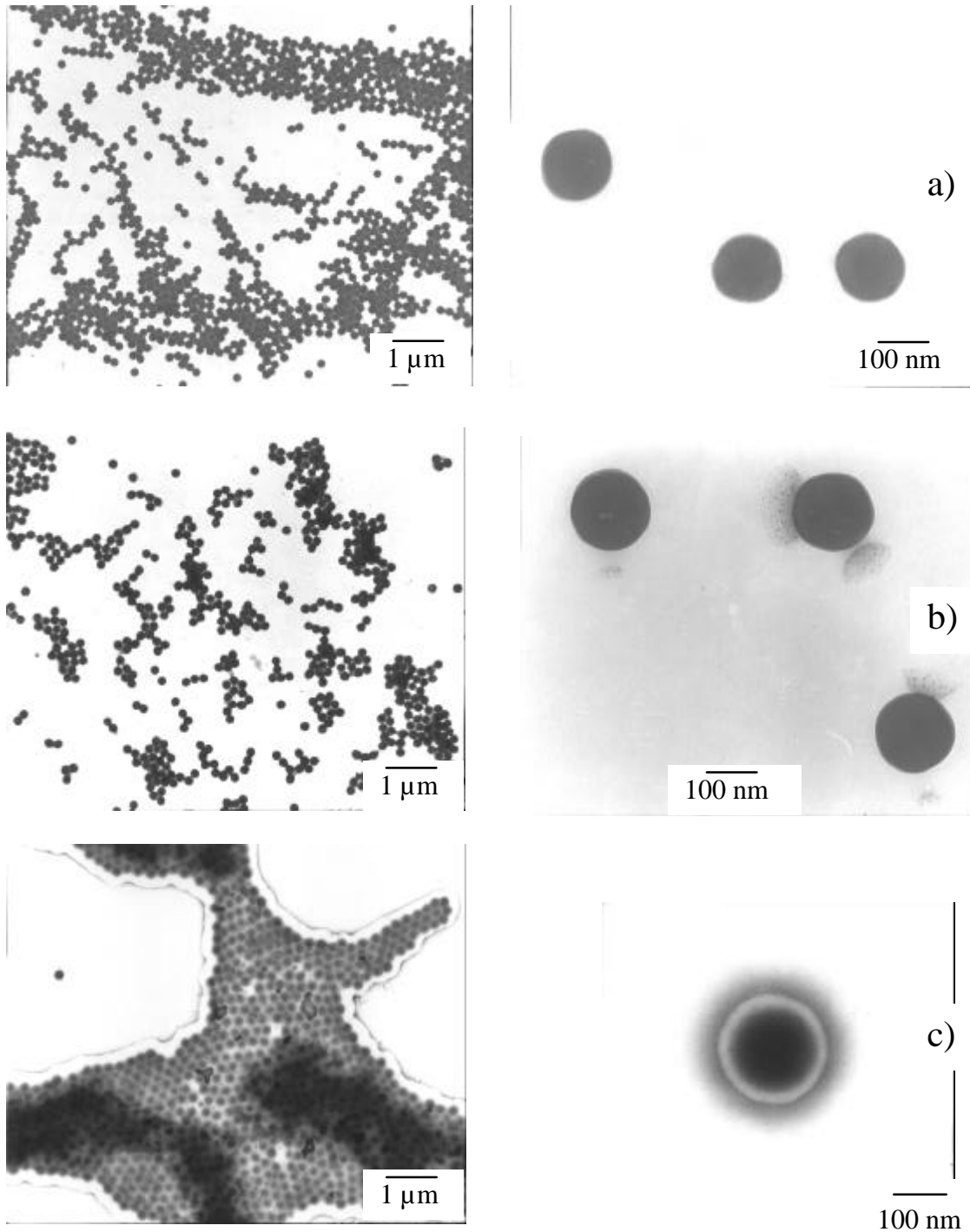
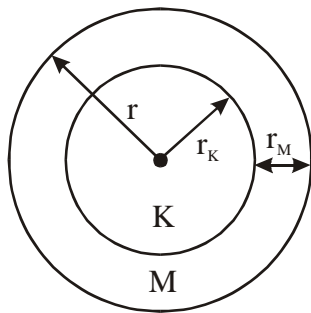


Abb. 2.8. TEM-Aufnahmen der einzelnen Synthesestufen; Niederschläge auf carbonbeschichteten Kupfernetzen; (a) PS-Kern; (b) Kern mit PMMA-Mantel; (c) PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikeln.

In den Übersichtsaufnahmen ist jeweils eine Vielzahl von Partikeln dargestellt, an denen die Größenverteilung abgeschätzt werden kann. Die Detailaufnahmen eignen sich dagegen zum genauen Vermessen. Die harten Partikeln der PS- und PMMA-Stufe lassen sich scharf abbilden, die fertigen Partikeln mit ihrer elastomeren Außenschale dagegen weniger. Diese Partikeln agglomerieren, da Elastomere bei Raumtemperatur zur Filmbildung neigen und ineinander fließen. Gut zu erkennen ist dies in Abb. 2.8c an den Rändern des Latexagglomerats, wo ineinander geflossene Mäntel einen Saum bilden.

Abb. 2.8a beweist, daß mit der angegebenen Synthesevorschrift sehr einheitliche Polystyrolkerne mit einem Durchmesser von 140 nm erhalten werden. Während der Polymerisation der PMMA-Phase kommt es durch die starved-feed Bedingungen nicht zur Sekundärnukleation, sondern die PS-Kerne werden durch Aufwachsen einer PMMA-Schicht vergrößert. Der Durchmesser der PS-PMMA-Partikeln in Abb. 2.8b beträgt 160 nm.

Die zu erwartende Manteldicke ergibt sich aus dem Massenverhältnis von PS-Kern und PMMA-Mantel nach:



$$\frac{V_K}{V_K + V_M} = \frac{r_K^3}{(r_K + r_M)^3}$$

$$r_M = \sqrt[3]{r_K^3 \left(1 + \frac{1}{x_{KM}}\right)} - r_K \quad (\text{Gl. 2.7})$$

mit:

V_K = Kernvolumen

V_M = Mantelvolumen

r_M = Manteldicke

r_K = Kernradius

$$x_{KM} = \frac{m_K \cdot \rho_M}{m_M \cdot \rho_K}$$

ρ_M = Dichte des Mantelpolymeren

ρ_K = Dichte des Kernpolymeren

Mit den in der Rezeptur angegebenen Gewichtsverhältnissen der PS- und der PMMA-Phase erhält man aus dieser Beziehung mit $r_{PS} = 70$ nm (aus Abb. 2.8a) eine Manteldicke von $r_{PMMA} = 9$ nm und einen Partikeldurchmesser der PS-PMMA-Kern-Mantel-Partikeln von 158 nm in

guter Übereinstimmung mit Abb. 2.8b. Der Gesamtdurchmesser \bar{D} der PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikeln sollte nach Gl. 2.7 $\bar{D} = 210$ nm betragen, was gut mit Abb. 2.8c übereinstimmt.

Die Partikelarchitektur bildet sich in Niederschlagsphotos immer nur verschwommen ab. Eine genauere Analyse ist mit Ultradünnschnitten möglich. Daher wurden die PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikeln mit einer speziellen Methode direkt aus der Dispersion in eine Thermoplastmatrix eingebettet: Der Latex wurde in einer wässrigen Lösung des Monomeren N-Methylolacrylamid (NMA) dispergiert. Anschließend wurde dessen Polymerisation bei Raumtemperatur durch Zugabe von APS und SDTH als Redox-Initiatorsystem gestartet. Die Dispersion wurde zusätzlich durch SDS stabilisiert. Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation findet die Polymerisation des NMA ausschließlich in der wässrigen Phase ohne Partikelbildung statt. Es handelt sich um eine Fällungspolymerisation, da Poly-(N-methylolacrylamid) (PNMA) und dessen Oligomere wasserunlöslich sind. Beim Fällen werden die Latexpartikel gut dispergiert in die Matrix des PNMA eingeschlossen. Diese schonende Einbettungsmethode eignet sich gut für Partikeln mit einer elastomeren Außenschale. Diese Schale würde beim Einbetten in Thermoplastschmelzen zerrissen. Von den in die PNMA-Matrix eingebetteten Partikeln wurden Ultradünnschnitte durch Kryo-Ultramikrotomie hergestellt, die mit Rutheniumtetroxid (RuO_4) kontrastiert und im Transmissionselektronenmikroskop untersucht wurden (Abb. 2.9).

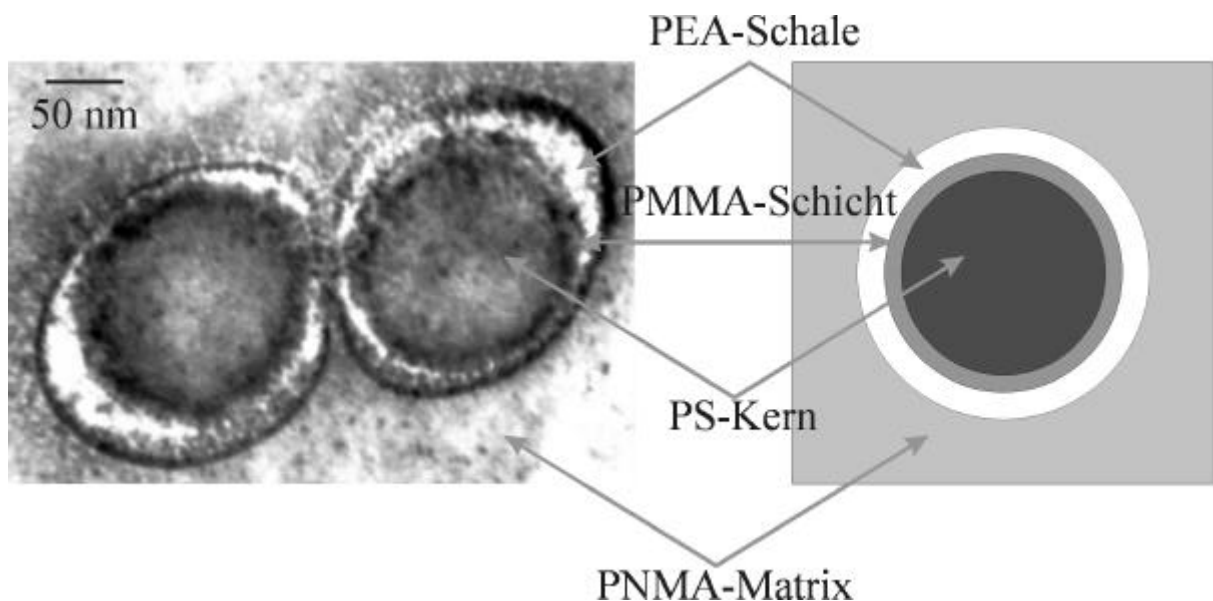


Abb. 2.9. TEM-Aufnahme der in eine Matrix aus Poly-(N-methylolacrylamid) (PNMA) eingebetteten Latexpartikeln; Kryo-Ultradünnschnitt (Schnittdicke: 70 nm, Schnitttemperatur -60 °C), kontrastiert mit RuO_4 .

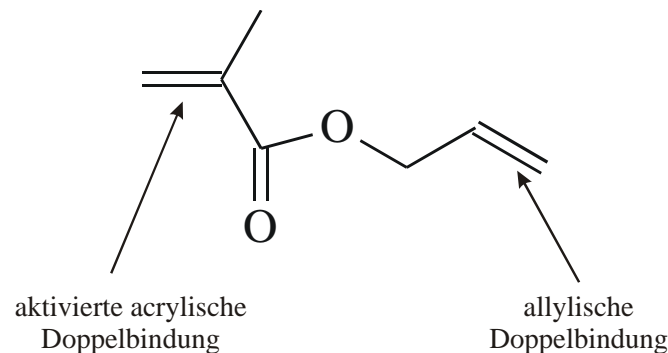
In Abb. 2.9 erscheint der PS-Kern durch das Kontrastieren mit RuO_4 dunkelgrau, die PMMA-Zwischenschicht hellgrau und der PEA-Mantel weiß. Die Dimensionen stimmen gut mit den aus Abb. 2.8 ermittelten und mit Gl. 2.7 berechneten Werten überein. Allerdings ist die Außenform der Partikeln deutlich verzerrt. Dieses Phänomen wurde als Schnittartefakt bei der Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie schon mehrfach in der Literatur beschrieben^[46, 58, 80]. Durch die mechanische Kraft beim Schneiden der Probe wird diese in Schnittrichtung gestaucht. Das Kontrastierungsreagenz lagert sich besonders stark in den Grenzflächen zwischen den Polymerphasen an. Daher ist die dünne PMMA-Zwischenschicht in Abb. 2.9 an manchen Stellen nur schwer zu erkennen.

Das Bild in Abb. 2.9 ist informativ, da es den gesamten Aufbau der Partikeln zeigt. Eine quantitative Auswertung wird aber durch die Verzerrung und die Kontrastierung erschwert.

2.2.4 Untersuchung der Pfropfwirkung von Allylmethacrylat

Das Pfropfen der elastomeren Außenschale auf die P(MMA-co-ALMA)-Zwischenschicht erwies sich als ein wichtiger Strukturparameter, der elektronenmikroskopisch nicht erfaßt werden kann.

Allylmethacrylat (ALMA) besitzt zwei polymerisierbare Doppelbindungen unterschiedlicher Reaktivität^[81]:



Die Acryldoppelbindung ist reaktiver und wird vollständig bei der Polymerisation verbraucht. Die Allyldoppelbindung wirkt vorwiegend als Vernetzer. Sie wird aber in der Emulsionspolymerisation nicht vollständig zum Vernetzen des Polymeren genutzt, so daß noch freie Doppelbindungen übrig bleiben, die in einer zweiten Stufe als Pfropfanker dienen können^[82].

Die Pfropfwirkung von ALMA wurde anhand von Modellpartikeln untersucht, die in Abb. 2.10 dargestellt sind.

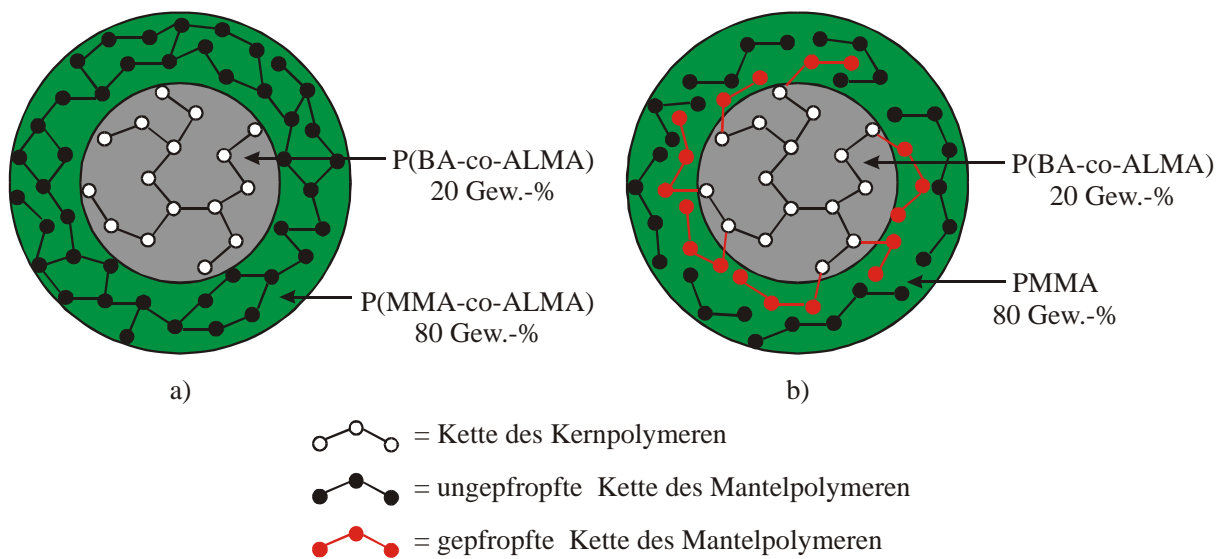


Abb. 2.10. Modellpartikeln zur Untersuchung der Pfropfwirkung von Allylmethacrylat.

Der Kern dieser Partikeln bestand aus Polybutylacrylat (PBA), das mit 10 Gew.-% ALMA hoch vernetzt wurde. Der Mantel aus PMMA wurde in einem Fall (Abb. 2.10a) ebenfalls mit 10 Gew.-% ALMA stark vernetzt, während er im anderen Fall (Abb. 2.10b) unvernetzt blieb. Der PMMA-Mantel wurde bewußt sehr dick gestaltet (PBA : PMMA = 20 : 80 Gew.-%).

Diese Partikeln wurden in MMA dispergiert, das daraufhin polymerisiert wurde. Ein nicht auf dem Kern fixierter Mantel würde vom MMA abgelöst und in der entstehenden PMMA-Matrix verschwinden. Im Transmissionselektronenmikroskop wäre nur noch der nackte PBA-Kern ohne Mantel zu sehen. In Abb. 2.11a erscheint aber der gesamte PMMA-Mantel erwartungsgemäß in der berechneten Dicke, weil er vernetzt ist und daher nicht abschwimmen kann. Aber auch in Abb. 2.11b ist ein Mantel erkennbar, obwohl er nicht vernetzt wurde. Dieser Mantel ist dünner als berechnet. Offensichtlich wird ein Teil der PMMA-Ketten durch Pfropfen auf dem PBA-Kern festgehalten, während die äußeren, unvernetzten und nicht gepfropften PMMA-Ketten des ursprünglichen Mantels abschwimmen.

Ohne ALMA-Zusatz im Kern gelingt diese Mantelpfropfung nicht. Deshalb wurden die PS-PMMA-PEA-Partikeln für die kolloidal-kristallinen Latexfilme mit der mit ALMA vernetzten PMMA-Zwischenschicht versehen, an die sich die Ketten der PEA-Schale heften können.

Die Untersuchungen, die soeben anhand von Abb. 2.11 diskutiert wurden, mußten leider an PBA-PMMA-Modellpartikeln durchgeführt werden, weil diese als Pulver anfallen, das leicht in MMA redispersiert werden kann. Die PS-PMMA-PEA-Partikeln verkleben dagegen beim

Ausfällen mit ihren elastomeren Außenschalen zu sehr und trennen sich in MMA nicht wieder voneinander.

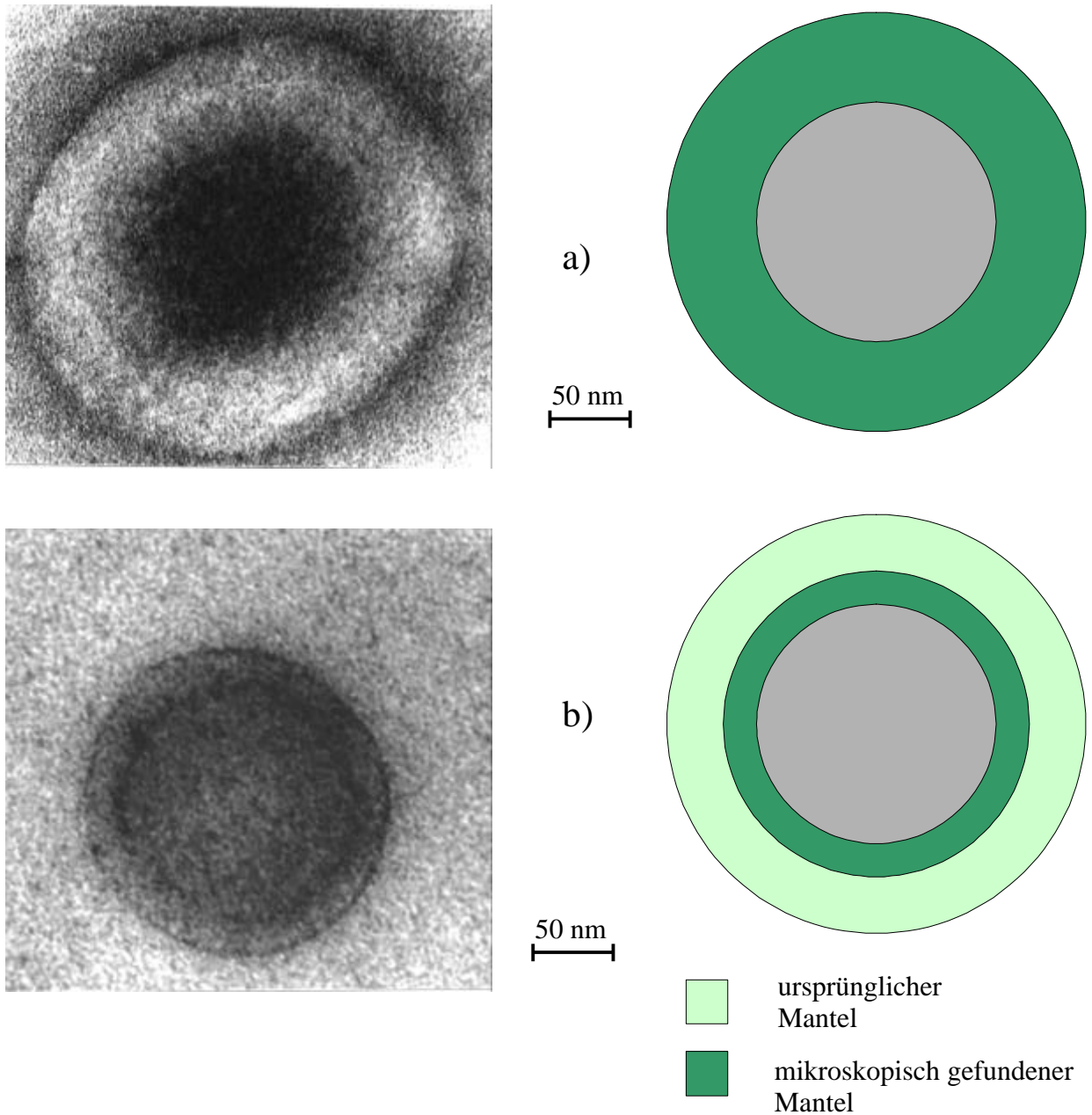


Abb. 2.11. Architektur von PBA-PMMA-Modellpartikeln in PMMA ;
 Kryo-Ultradiünnschnitte (Schnittdicke: 70 nm, Schnitttemperatur: -60 °C),
 kontrastiert mit Phosphorwolframsäure:
 (a) PBA-PMMA-Kern-Mantel-Latex (Abb. 2.10a) mit vernetztem Kern und Mantel
 (b) PBA-PMMA-Kern-Mantel-Latex (Abb. 2.10b) mit vernetztem Kern und unvernetztem, aber teilweise gepfropftem Mantel.

Der durch Pfropfen fixierte PMMA-Mantel in Abb. 2.11b ist ungefähr 20 nm dick. Er entspricht einer Monoschicht von PMMA-Kettenknäueln.

Die PEA-Schale der PS-PMMA-PEA-Partikeln weist ungefähr die gleiche Dicke auf (Abb. 2.8c), so daß man erwarten darf, daß die PEA-Ketten weitestgehend gepfropft sind. Im folgenden wird sich dies bestätigen.

3 Kristallisation von Kolloidpartikeln

3.1 Literaturbekannte Herstellungsverfahren kolloidaler Kristalle

In der Literatur ist belegt, daß sich einheitlich aufgebaute, sehr monodisperse Kolloidpartikeln zu hochgeordneten Strukturen organisieren können, die den Gitterstrukturen entsprechen, die in molekularen oder ionischen Kristallen beobachtet werden. Deshalb werden diese Strukturen als kolloidale Kristalle bezeichnet^[1]. Im Gegensatz zu molekularen oder ionischen Kristallen bestehen kolloidale Kristalle aber aus Grundbausteinen, die um zwei bis drei Ordnungen größer sind. Dementsprechend vergrößern sich auch die Gitterabstände der Kristallstrukturen.

Die Prinzipien, die zu molekularen oder ionischen Kristallen führen, können nicht leicht auf Kolloidpartikeln übertragen werden, da grundsätzliche Unterschiede bestehen:

- Kolloidpartikeln weisen immer eine Größenverteilung auf. Zwar können Partikeln mit relativ einheitlicher Größenverteilung hergestellt werden^[83], die Monodispersität von Atomen oder Molekülen wird aber nie erreicht.
- Kristallisationstaugliche Kolloidpartikeln sind immer gleichsinnig geladen, da Partikeln entgegengesetzter Ladung durch die elektrostatische Anziehung zur unkontrollierten Agglomeratbildung führen, wobei der Kolloidcharakter verloren geht.
- Das Berechnen der Wechselwirkungen zwischen Kolloidpartikeln in Dispersionen ist kompliziert, da zusätzlich der Einfluß des Dispersionsmediums beachtet werden muß.
- Die Reaktionsenthalpie bei der Bildung von kolloidalen Kristallen ist viel geringer als bei Atomen oder Molekülen, da bei Kolloidpartikeln nur die an der Oberfläche befindlichen Atome einen energetischen Unterschied erfahren. Deshalb ist die thermodynamische Triebkraft zur kolloidalen Kristallisation schwach. Es müssen daher zusätzliche, äußere Triebkräfte geschaffen werden.

Trotz der schwachen Triebkraft konnte eine Reihe von Verfahren entwickelt werden, mit denen kolloidale Kristalle hergestellt werden können.

A) Kolloidale Kristalle in Dispersion

Geladene Kolloidpartikeln können schon in Dispersionen, d. h. ohne Isolierung, kristalline Strukturen bilden. Die Triebkraft ist die elektrostatische Wechselwirkung der gleichsinnig geladenen Partikeln. Die kristalline Ordnung kann wegen der großen Reichweite der Ladungskräfte schon bei geringen Volumenanteilen unter 1 Vol.-% auftreten^[15, 16, 84-87]. Obwohl alle Partikeln gleichsinnig aufgeladen sind, werden sowohl repulsive als auch attraktive Kräfte diskutiert. Die Kristallisation und Kristallstruktur kann durch Bragg-Streuung mit sichtbarem Licht (Abschnitt 4.1), mit Neutronenstreuung^[88], mit Röntgenstreuung^[89] oder mit rheologischen Untersuchungen beobachtet werden. Abhängig vom Dispersionsmedium, dem Ladungszustand der Partikeln und dem Volumenanteil der Partikeln in der Dispersion entstehen kolloidale Kristalle mit einer kubisch-dichtesten Kugelpackung (fcc), einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung (hcp) oder einer kubisch innenzentrierten Struktur (bcc). Um eine effektive elektrostatische Wechselwirkung der Partikeln über relativ weite Distanzen zu gewährleisten, müssen wässrige Dispersionsmedien durch Dialyse sehr gut von Fremdionen befreit werden. Abb. 3.1 zeigt Farbeffekte von kristallin geordneten Polystyrol-Latices in deionisiertem Wasser, die durch Bragg-Streuung an der kolloidal-kristallinen Struktur entstehen.

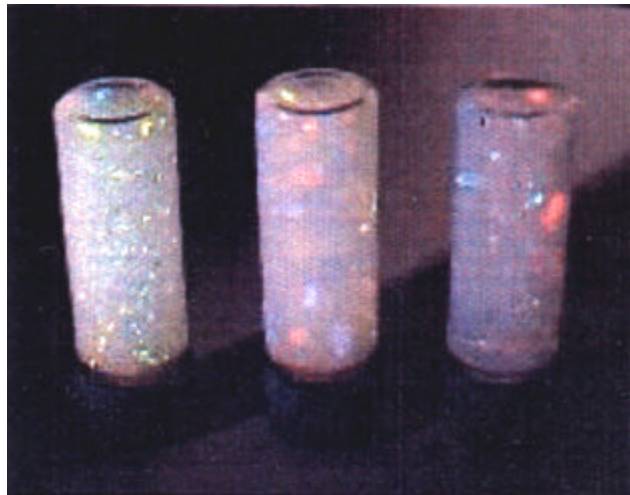


Abb. 3.1. *Optisches Erscheinungsbild von kolloidalen Kristallen in Dispersion: bcc-Anordnung von Polystyrol-Latices mit einem Partikeldurchmesser von 60 nm und einer Teilchenkonzentration von 0,9 (links), 0,7 (Mitte) und 0,4 Vol.-% (rechts)*^[85].

Die Proben sind im allgemeinen multikristallin, weshalb in Abb. 3.1 der Eindruck einer Kornstruktur entsteht. Sie können aber durch Scheren entlang der Wand orientiert werden^[17, 90, 91].

Das Wasser der Dispersion kann mit einem wasserlöslichen Monomeren wie Acrylamid versetzt werden, das anschließend polymerisiert werden kann. Hierdurch kann die kristalline Struktur in der Dispersion als Hydrogel fixiert werden^[92, 93]. Die auf diese Weise hergestellten Dispersionen eignen sich als Gele nicht für die Weiterverarbeitung, da die Struktur durch geringe Störungen zum Teil irreversibel zerstört wird. Die Empfindlichkeit gegenüber Störgrößen wie dem Fremdionengehalt in der Lösung kann man aber zum Herstellen von Sensoren nutzen. Bei Zusatz von Fremdionen ändert sich die Gitterstruktur, wodurch sich auch die Farbe der winkelabhängigen Bragg-Reflexe ändert.

B) Kolloidale Kristalle durch Sedimentation

Die Sedimentation ist eine alte Methode zum Herstellen von kolloidalen Kristallen. Triebkraft ist die Gravitation, die im Fliefeld durch die Zentrifugalkraft ersetzt werden kann. Die Gravitation wirkt bei Kolloiden der Brownschen Bewegung entgegen. Oberhalb einer kritischen Volumenfraktion (meist $> 50\%$) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen einer dichteren kolloidal-kristallinen Phase und einer ungeordneten flüssigen Phase^[1, 8, 94, 95] (Abb. 3.2) ein.

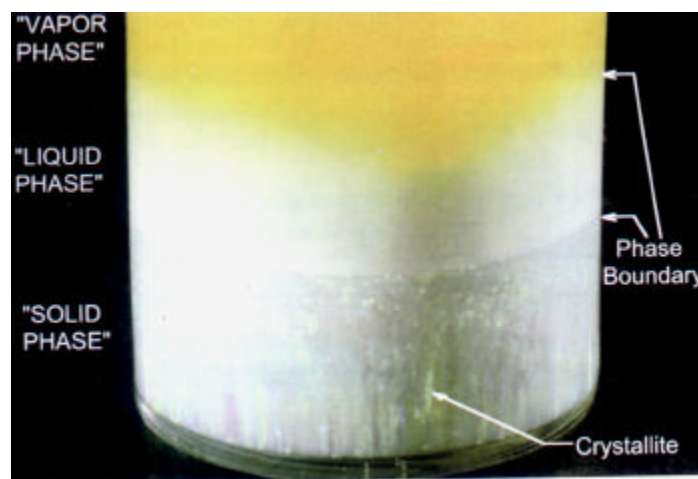


Abb. 3.2. Optisches Erscheinungsbild von kolloidalen Kristallen nach Sedimentation^[46].

Das Gleichgewicht stellt sich nur langsam ein. Für einen Polystyrol latex mit 1 μm großen Partikeln wird etwa ein Monat benötigt. Im Fließfeld kann diese Zeit allerdings um Größenordnungen reduziert werden. Bei der Sedimentation entstehen meist kolloidale Kristalle mit einer fcc-Struktur.

Die nach dem Trocknen der Sedimente erhaltenen Proben haben gewöhnlich eine Größe im cm^3 -Bereich und bestehen aus regellos angeordneten Kristalliten mit Kantenlängen meist unter 200 μm . Die Charakterisierung optischer Eigenschaften einzelner Kristallite erfolgt mit mikroskopisch unterstützter Spektroskopie. Die Sedimente bestehen aus Latex- oder Silikatpartikeln, das Zwischenraumvolumen aus Luft. Die Partikeln können an ihren Berührungspunkten zusammengelastet werden. Die Proben weisen wegen ihrer makroporösen Struktur schlechte mechanische Eigenschaften auf, die durch das Zusammenlasten nur geringfügig verbessert werden können.

C) Kolloidale Kristalle durch kontrolliertes Trocknen

Die Sedimentation wird in jüngerer Zeit mehr und mehr durch kontrolliertes Trocknen von Kolloidsuspensionen auf einem Träger ersetzt. Triebkräfte zur Bildung der geordneten Struktur sind der hydrodynamische Druck und die Kapillarkräfte des entweichenden Dispersionsmediums. Von Nagayama et al. wurden Trocknungsmethoden zur Ordnung kolloidaler Partikeln mit Hilfe einer speziellen Apparatur untersucht, die in Abb. 3.3 schematisch dargestellt ist^[96-98].

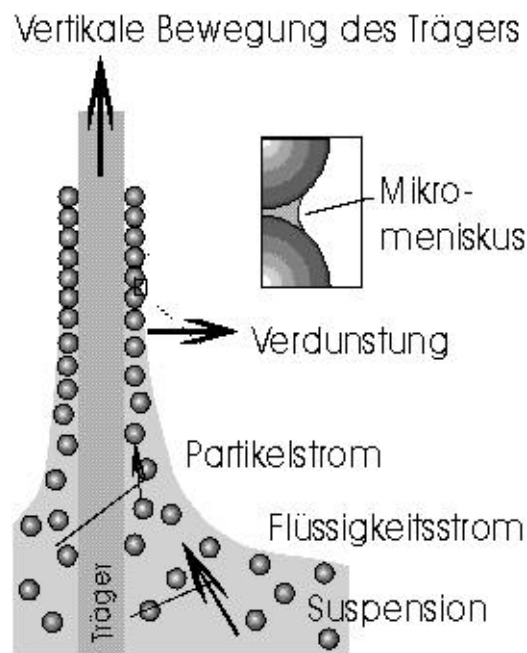


Abb. 3.3. Schema der kontrollierten Trocknung von Kolloiddispersionen nach Nagayama.

Ein mit Chromschwefelsäure gereinigter Objektträger taucht senkrecht in eine auf etwa 1 Vol.-% verdünnte Suspension sphärischer Silikat- oder Polymerteilchen ein und wird langsam aus dieser herausgezogen. Die Oberfläche der Flüssigkeit biegt sich durch Benetzung des Glases zum Meniskus. Auf dem Glas bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm, dessen Dicke mit der Höhe abnimmt. Wo die Flüssigkeitsschicht auf dem Glas dünner als der Durchmesser der Kolloidpartikeln wird, werden diese durch Kapillarkräfte eng zu einer dichtesten Packung zusammengezogen. Durch das Verdunsten entsteht eine Konvektion in der Flüssigkeit, durch die weitere Kolloidpartikeln herantransportiert werden. Der Probenträger wird mit der Geschwindigkeit aus der Suspension gezogen, die der Wachstumsgeschwindigkeit der geordneten Struktur entspricht. Die kolloidal-kristalline Ordnung wird somit durch Kapillarkräfte erreicht und die Richtung des Kristallwachstums durch die Bewegung des Trägers vorgegeben. Dagegen wirkt die ungerichtete Diffusion der Teilchen.

Auf diese Art bilden sich sehr dünne Kristallschichten aus ein bis drei hexagonal geordneten Lagen.

Von Colvin et al. wurde das Verfahren weiterentwickelt^[18]. Das mechanische Herausziehen des Trägers aus der Dispersion wurde durch ein langsames Abdunsten eines senkrecht gestellten Glasträgers in einem engen Tauchgefäß ersetzt. Der Kristall wächst auf der Glasoberfläche mit der Abnahme des Flüssigkeitsstandes im Tauchgefäß durch Verdunstung. Es

wurden ethanolische Dispersionen von Silikatpartikeln verwendet. In drei Tagen Trocknungszeit werden 1 cm^2 große Proben erhalten, die 10 - 50 Kugellagen dick sein können. Dickere Proben bis etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ können durch Wiederholen des Vorgangs hergestellt werden. Die gebildeten Kristalle besitzen eine fcc-Struktur, wobei die Probenoberfläche der (111)-Ebene entspricht. Die Dicke des Kristalls wird durch den Volumenanteil der Kolloidteilchen in der Dispersion und die Form des Meniskus an der Glasoberfläche bestimmt. Sie wird nur wenig von der Trocknungsgeschwindigkeit beeinflusst. Die Meniskusform hängt von der Benetzung des Glases durch die flüssige Phase ab. Wäßrige Suspensionen (hohe Oberflächenspannung, niedriger Randwinkel auf Glas) führen zu dickeren Kristallen, aber mit schlechterer Qualität.

Xia et al. verwenden flache Zellen, in die Suspensionen mit niedrigem Feststoffgehalt ($\sim 0,05$ Gew.-%) gepreßt werden ^[99, 100]. Die Zellen besitzen kanalartige Öffnungen, die so dimensioniert sind, daß Flüssigkeit austreten, die Kolloidpartikeln aber nicht entweichen können. Es bilden sich gut geordnete Kristalle mit einer Fläche von etwa 1 cm^2 und Dicken von $1 - 50\text{ }\mu\text{m}$.

Beim kontrollierten Trocknen entstehen ausschließlich kolloidale Kristalle mit fcc-Struktur. Die Kristalle sind in einer Dimension entlang der Oberfläche des Trägers orientiert. Die Domänengröße der kristallinen Monodomänen ist durch Risse, die durch die Volumenkontraktion beim Trocknen entstehen, normalerweise auf ungefähr $100\text{ }\mu\text{m}$ begrenzt ^[20, 101, 102]. Diese Einschränkung ist das Hauptproblem dieser Methode. Zentel et al. ist es allerdings gelungen, durch Trocknen auf Quecksilber- oder Galliumtropfen als flüssigem Trägersubstrat die Domänengröße auf bis zu 1 cm^2 bei nahezu perfekter, einkristalliner Ordnung zu vergrößern ^[103].

Die Trocknungsmethode wird an eigenen Beispielen in Kap. 7 eingehender diskutiert.

3.2 Das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter (fcc)

Das kubisch-flächenzentrierte (fcc)-Gitter soll in diesem Abschnitt detailliert besprochen werden, da es die für kolloidale Kristalle mit Abstand wichtigste Gitterstruktur ist. Mit Ausnahme der kolloidalen Kristalle in Dispersion liefern alle Kristallisationsmethoden für Kolloide ausschließlich Strukturen im fcc-Gitter. Der Grund für diese Bevorzugung ist bisher nicht bekannt. Abb. 3.4 zeigt jeweils 4 Elementarzellen des fcc-Gitters in zwei verschiedenen Orientierungen.

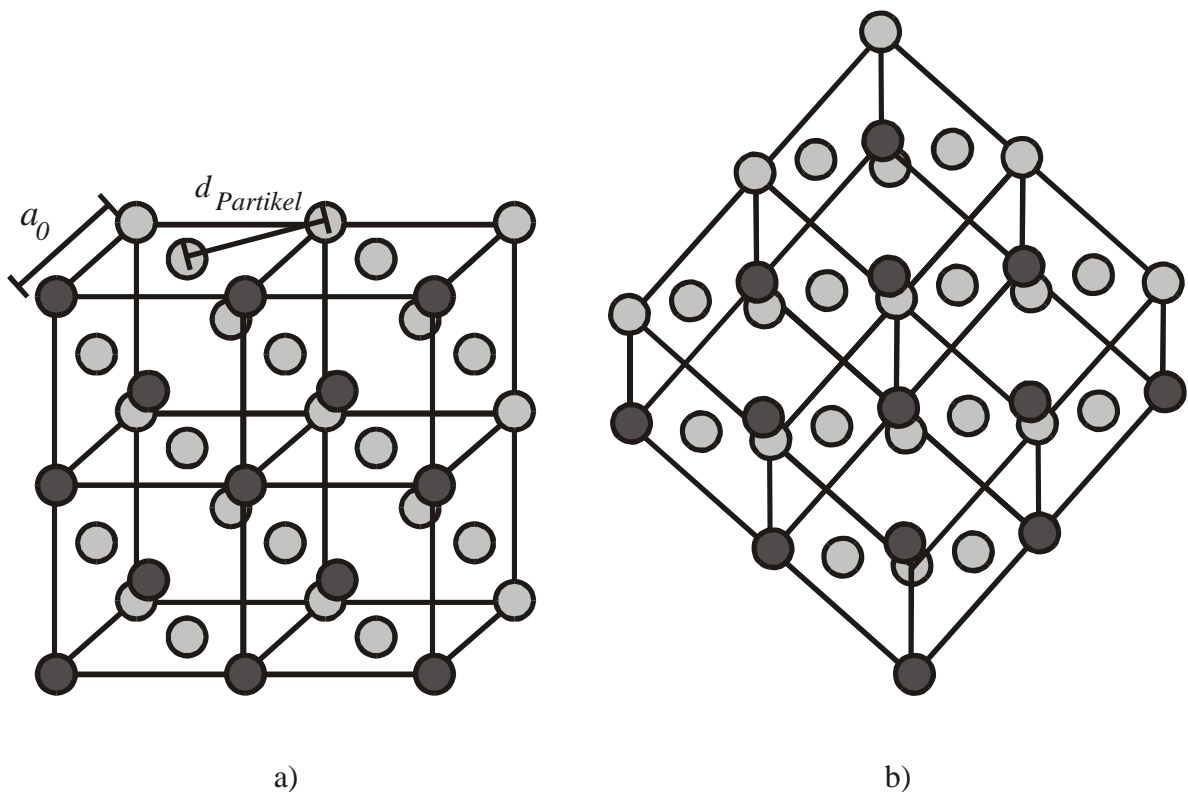


Abb. 3.4. Das fcc-Gitter (a) in üblicher Darstellung: vier Elementarzellen mit der Kantenlänge a_0 und dem nächstmöglichen Partikelabstand d_{Partikel} , (b) in der Orientierung mit waagerechter (111)-Ebene.

Die Elementarzelle der fcc-Packung enthält $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Kugeln, eine auf den Ecken und drei auf den Flächenmitten. Die wichtigsten Ebenen im kubisch-flächenzentrierten Gitter, angegeben in Form ihrer Miller-Indices (hkl), sind

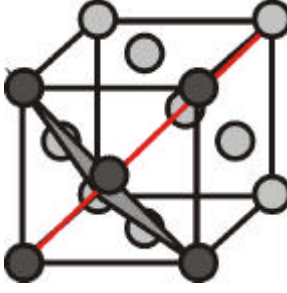
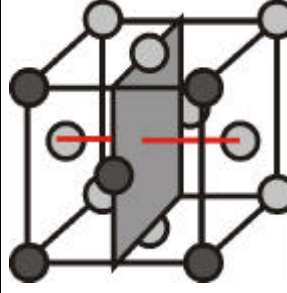
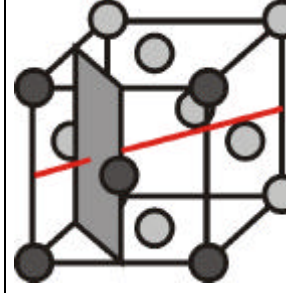
- eine vom (111)- und drei vom (-111)-Typ in Richtung der Raumdiagonalen
- drei vom (200)-Typ in Richtung der Würfelkanten
- je drei vom (220)- und (-220)-Typ in Richtung der Flächendiagonalen.

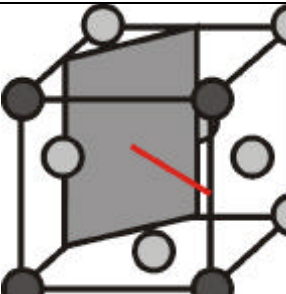
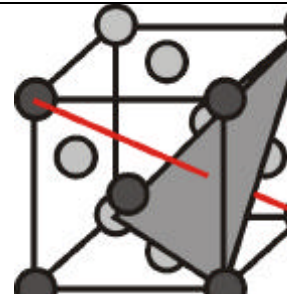
Der (111)-Ebene und den Ebenen vom (-111)-Typ kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da sie die dichtest besetzten Netzebenen sind. Kolloidale Kristalle ordnen sich fast immer so an, daß die (111)-Ebene parallel zur Oberfläche liegt. Das trifft zu, wenn der Würfel der Einheitszelle auf eine seiner Ecken gestellt wird, mit einer Raumdiagonalen in der Senkrechten (Abb. 3.4b). Die Symmetrie ist dreizählig: Die (111)-Ebene liegt waagrecht, die drei (200)-, (220)-, (-220)-, und (-111)-Ebenen liegen in charakteristischen Winkeln j_{hkl} schräg zur Oberfläche, jeweils um 120° gegeneinander gedreht. Die Winkel j_{hkl} lassen sich aus den Miller-Indices berechnen:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \left| \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right| * \left| \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \right| \cdot \cos j_{hkl} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

In Tab. 3.1 ist jeweils eine Netzebene jedes Typs mit der entsprechenden Flächennormalen, die die Richtung der Netzebene anzeigt, und dem Netzebenenabstand (in der Einheit der Kantenlänge der Elementarzelle a_0), dargestellt.

Tab. 3.1. Lage und Abstand wichtiger Netzebenen im fcc-Gitter (rot: Flächennormale).

Netzebene	(111)	(200)	(220)
Netzebenenlage			
j_{hkl}	0°	$54,7^\circ$	$35,3^\circ$
Netzebenenabstand	$\frac{1}{\sqrt{3}} a_0$	$\frac{1}{2} a_0$	$\frac{1}{\sqrt{8}} a_0$

Netzebene	(-220)	(11-1)
Netzebenenlage		
j_{hkl}	90°	$70,5^\circ$
Netzebenenabstand	$\frac{1}{\sqrt{8}} a_0$	$\frac{1}{\sqrt{3}} a_0$

Die optischen Eigenschaften von kolloidalen Kristallen beruhen auf der Bragg-Streuung an diesen Netzebenen. Bei den typischen Gitterabständen kolloidaler Kristalle wird Licht des sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereichs gestreut. Die Wechselwirkung der Kristallstruktur mit Licht wird im nächsten Kapitel eingehend besprochen.

3.3 Elastomere Latexfilme mit kolloidal-kristalliner Struktur

3.3.1 Latexfilme durch uniaxiales Pressen

Die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Partikeldispersionen wurden durch Eintropfen in Methanol gebrochen. Dabei entstand ein feinteiliges Koagulat, das durch Zugabe von entmineralisiertem Wasser vergrößert wurde. Das Koagulat wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Beim Brechen der Dispersion in Methanol agglomerieren die Latexpartikel, wobei die elastomeren PEA-Außenschalen ineinanderfließen und eine kontinuierliche Matrix aufbauen, in die die harten Kerne eingebettet sind. Das trockene Koagulat hat eine zähe, gummiartige Konsistenz. Jeweils 4 g des getrockneten Koagulats wurden zu einem Film verpreßt. Hierfür wurde eine Laborpresse der Firma Collin verwendet, die in Abb. 3.5 abgebildet ist.



Abb. 3.5. Laborpresse der Firma Collin, Typ 300 E.

Die PS-PMMA-PEA-Latexmasse wurde zwischen Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat und zwei hochpolierten, verchromten Messingplatten in der Presse 5 min ohne Druck auf eine Temperatur von 170 °C vorgewärmt und anschließend 3 min bei 5 bar und weitere 2 min bei 100 bar zu einem ungefähr 0,3 mm dicken Film verpreßt. Dieser wurde unter 100 bar Druck innerhalb von 2 min auf 20 °C abgekühlt. Vorher wurde die Presse kurzzeitig geöffnet, um das Einfahren von Kühlplatten zu ermöglichen.

Zum Vergleich wurde von der gleichen Latexdispersion ein weiterer Film durch schnelles Eindunsten der wäßrigen Dispersion hergestellt. Hierzu wurden 10 g der Latexdispersion in

einer Petrischale bei einer Temperatur von 90 °C getrocknet. Während der getrocknete Latexfilm ein weißes, opak-trübes Erscheinungsbild hatte, war der durch Pressen der Polymerschmelze hergestellte Latexfilm transparent mit starken Farbeffekten (Abb. 3.6).

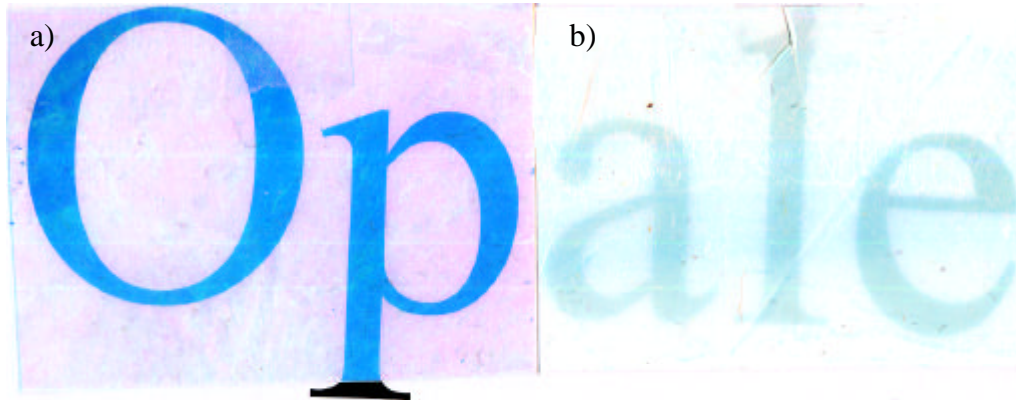


Abb. 3.6. Das Wort „Opale“ (ursprünglich in schwarzem Druck), betrachtet durch einen (a) gepreßten und (b) schnell getrockneten Latexfilm.

Der gepreßte Latexfilm war in Transmission orangerot gefärbt und zeigte im Glanzwinkel über die gesamte Filmfläche eine starke grüne Reflektionsfarbe (Abb. 3.7).

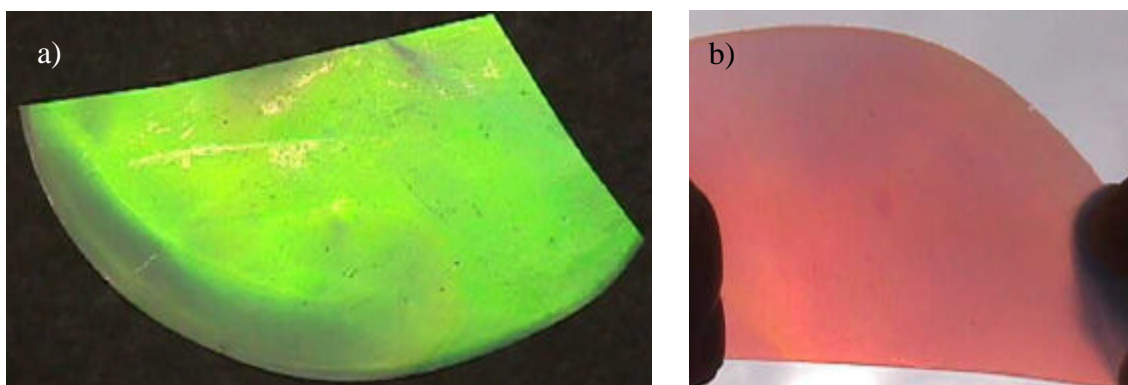


Abb. 3.7. Farbeffekte des gepreßten Latexfilms: (a) grüne Reflektionsfarbe im Glanzwinkel; (b) orangerote Transmissionsfarbe.

Beim Kippen des Films gegen die Lichtquelle wurde die Reflektionsfarbe blau, die Transmissionsfarbe gelb.

Da der getrocknete und der gepreßte Latexfilm aus derselben Dispersion hergestellt wurden, muß die Ursache für das unterschiedliche optische Verhalten in der Materialstruktur liegen. Beide Filme wurden daher mit TEM untersucht, wozu Kryo-Ultradünnschnitte verwendet

wurden. Abb. 3.8 zeigt die Struktur des gepreßten und des getrockneten Latexfilms in einem Schnitt parallel zur Filmoberfläche.

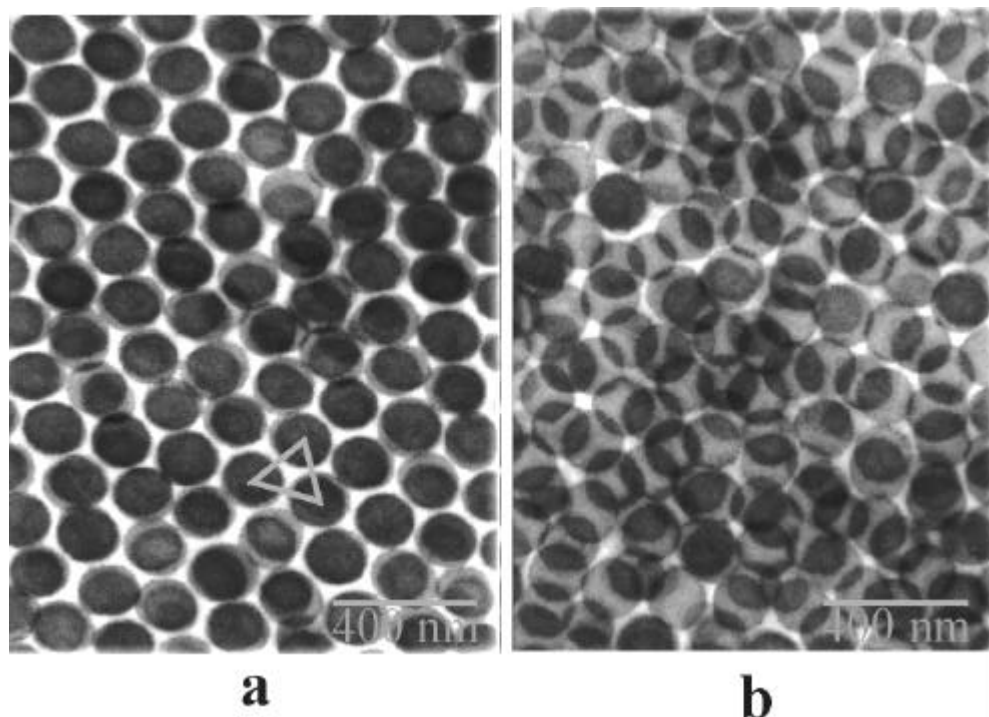


Abb. 3.8. Kryo-Ultradünnschnitte (Schnittdicke: 70 nm, Schnitttemperatur: $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) von Latexfilmen mit Schnittrichtung parallel zur Filmoberfläche, kontrastiert mit RuO_4 (schwarz: PS-Kerne, weiß: PEA-Matrix); (a) gepreßter Latexfilm; (b) eingedunsteter Latexfilm

Die Aufnahmen zeigen die harten PS-Kerne, die durch Kontrastieren mit RuO_4 dunkel angefärbt sind, in der Matrix aus PEA, die hell erscheint. Die PMMA-Zwischenschicht ist von der PEA-Matrix nicht zu unterscheiden.

In dem getrockneten Latexfilm (Abb. 3.8b) sind die PS-Kerne regellos in der Matrix verteilt. Da die PS-Kerne einen deutlich höheren Brechungsindex als die PEA-Matrix haben ($\Delta n \approx 0,12$), zeigt dieser amorphe Latexfilm diffuse Streuung wie eine wäßrige Latexdispersion. In dem gepreßten Latexfilm (Abb. 3.8a) sind die PS-Kerne dagegen sehr regelmäßig in der PEA-Matrix angeordnet. Sie bilden in Richtung der Filmoberfläche eine hexagonal-dichtest gepackte Schicht. Während des Preßvorgangs ist also ein kolloidaler Kristall von PS-Kernen in der PEA-Matrix entstanden. Die Farbeffekte des gepreßten Latexfilms ergeben sich durch Bragg-Streuung des sichtbaren Lichts an dieser kolloidal-kristallinen Anordnung. Dieser

kolloidale Kristall ist zusätzlich in mindestens einer Richtung makroskopisch orientiert, da die Reflektionsfarbe über die gesamte Filmfläche homogen ist.

Wie Abb. 3.8a zeigt und weitere Bilder beweisen werden, konnte somit mit Latexpartikeln einer in Abschnitt 2.2 beschriebenen, speziellen Architektur ein neues Kristallisationsverfahren für Kolloide entwickelt werden, das gegenüber literaturbekannten Verfahren enorme Vorteile bietet:

- Der Kristallisationsprozess ist schnell, er läuft während des Preßvorgangs innerhalb weniger Minuten ab.
- Die Kristallisation findet während eines gängigen Verarbeitungsprozesses in einer Polymerschmelze statt.
- Es können sehr großflächige Kristalle hergestellt werden, die kein Trägermaterial benötigen.
- Es entstehen kolloidale Kristalle, die in mindestens einer Dimension orientiert sind. Die Latexfilme weisen deshalb über die gesamte Fläche ein einheitliches optisches Erscheinungsbild auf.
- Die kolloidal-kristalline Anordnung wird von polymeren Kolloidpartikeln in einer ebenfalls polymeren Matrix gebildet. Deshalb sind diese kolloidalen Kristalle mechanisch viel stabiler als die mit den bisher bekannten Verfahren hergestellten Kristalle. Ihre Konsistenz ist gummielastisch.

3.3.2 Analyse der Kristallstruktur mit TEM

In Abb. 3.8a wurde nur ein kleiner Ausschnitt der Kristallstruktur eines gepreßten Latexfilms in einem Schnitt parallel zur Oberfläche gezeigt. Die Struktur ist in dieser Schnittrichtung an jeder Stelle des Latexfilms gleich. Abb. 3.9 zeigt in einer Übersichtsaufnahme dagegen den größtmöglichen Ausschnitt, der mittels TEM in einem einzigen Bild dargestellt werden konnte.

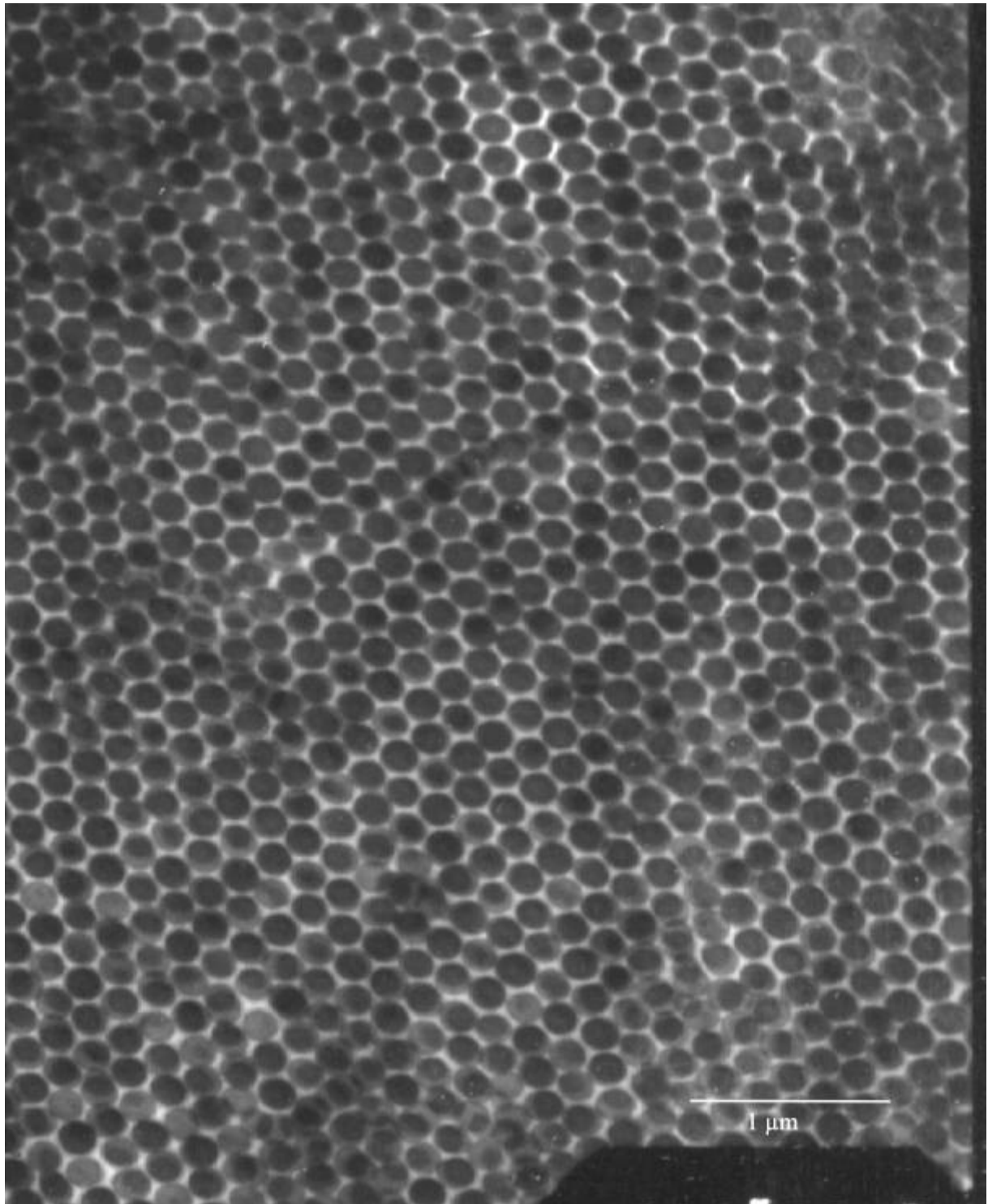


Abb. 3.9. *TEM-Übersichtsbild eines Schnittes von einem gepreßten, kolloidal-kristallinen Latexfilms parallel zur Filmoberfläche.*

Die Aufnahme beweist, daß die Kristallstruktur über weite Bereiche erhalten bleibt. Es sind keine Korngrenzen in dem gezeigten Ausschnitt vorhanden. Abweichend von der idealen Struktur zeigt sich allerdings eine gewisse Wellung der Schichten. Ob dies auf eine

Deformation durch das Schneiden bei der Probenpräparation zurückzuführen ist, oder ob es sich hier um eine echte Störung der Kristallstruktur handelt, ist noch ungeklärt.

Der Anordnung der PS-Kerne in einer hexagonal-dichtest gepackten Schicht parallel zur Filmoberfläche wie in Abb. 3.9 kann noch keine Kristallstruktur zugeordnet werden, da sie sowohl in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung (hcp) als auch einer kubisch-dichtesten Kugelpackung (fcc) vorkommt. Zum Charakterisieren der dreidimensionalen Kristallstruktur muß die Stapelfolge dieser hexagonal-dichtest gepackten Schichten bestimmt werden. Hierzu wurde ein dickerer Schnitt (Schnittdicke ≈ 240 nm) durch das Material angefertigt und mittels TEM untersucht (Abb. 3.10).

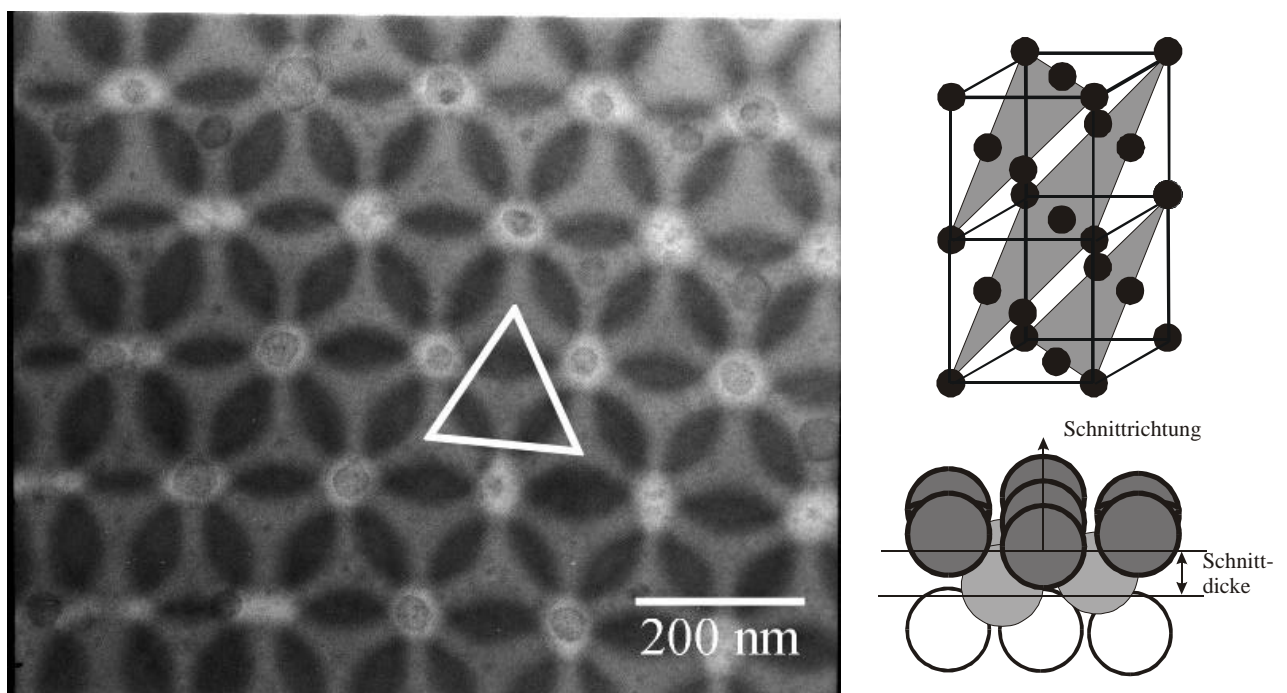


Abb. 3.10. Dickerer Schnitt durch einen Latexfilm parallel zur Filmoberfläche (Schnittdicke: $\gg 240$ nm, Schnitttemperatur: -60°); kontrastiert mit RuO_4 .
Kante des Dreiecks: Partikelabstand d_{Partikel} .

Die Aufnahme zeigt zwei hexagonal-dichtest gepackte Schichten, die auf Lücke zueinander versetzt sind. Die dritte Lage ist wiederum auf Lücke erkennbar, wobei allerdings nur noch die Polkappen der Kugeln als Punkte zu sehen sind. Diese Anordnung der hexagonalen Schichten in Form einer ABC-Stapelung beweist die fcc-Struktur, da das hcp-Gitter eine ABA-Stapelung aufweist. Aus dem Abstand der PS-Kerne in der hexagonalen Schicht läßt sich der Partikelabstand d_{Partikel} (vergleiche Abb. 3.4 und Abb. 5.4) bestimmen, wodurch die Gitterperioden der fcc-Struktur festgelegt sind. Im vorliegenden Fall wurde ein nächst-

möglicher Partikelabstand von $d_{\text{Partikel}} = 200$ nm ausgemessen. Damit ergeben sich für das fcc-Gitter die Gitterperioden a_{hkl} in Tab. 3.2.

Tab. 3.2. Gitterperioden a_{hkl} für einen Latexfilm mit fcc-Struktur bei einem Partikelabstand $d_{\text{Partikel}} = 200$ nm.

d_{Partikel}	$a_0 = \sqrt{2} d_{\text{Partikel}}$	$a_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{Partikel}}$	$a_{220} = \frac{1}{2} d_{\text{Partikel}}$	$a_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}} d_{\text{Partikel}}$
200 nm	283 nm	163 nm	100 nm	141 nm

Mit TEM kann immer nur ein sehr kleiner Strukturausschnitt dargestellt werden. Daher liefert eine einzelne Aufnahme keinen vollständigen Strukturbeweis. Es besteht vielmehr die Gefahr, daß ein sogenannter random-closed-hexagonal-packed-crystal (rchp) vorliegt mit einer dichtesten Kugelpackung, in der die hexagonal-dichtest gepackten Schichten oft zwischen einer ABC- und einer ABA-Folge wechseln. Die ABC-Folge in Abb. 3.10 wäre dann reiner Zufall. Daher wurde versucht, durch Schnitte in andere Richtungen durch den Film Aufnahmen von anderen Netzebenen zu erhalten.

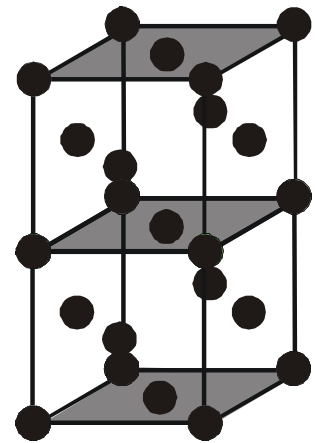
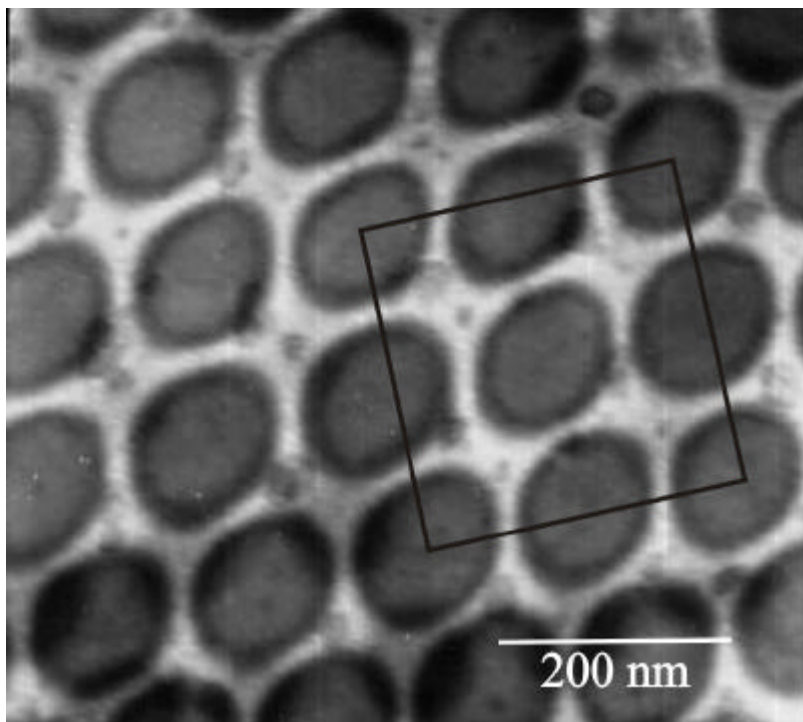


Abb. 3.11. (200)-Ebene: Schnitt durch einen Latexfilm schräg zur Oberfläche (Schnittdicke: » 70 nm, Schnitttemperatur: -60 °C), kontrastiert mit RuO_4 ; das Quadrat zeigt die Stirnfläche einer Einheitszelle mit der Kantenlänge

$$d_{\text{Partikel}} \sqrt{2}.$$

Die Aufnahme in Abb. 3.11 zeigt eine einzelne (200)-Ebene, in die die Stirnfläche der Einheitszelle der fcc-Struktur eingezeichnet ist. Durch das Schneiden kommt es hier zu einer deutlichen Verzerrung der Kugeln und des Gitters, weshalb die Stirnfläche nicht ganz quadratisch ist. Da die (111)-Ebene parallel zur Filmoberfläche liegt, müßte die Probe in einem Winkel von $54,7^\circ$ geschnitten worden sein. Ein solcher Schnitt ist Zufall, weil die Schnittrichtung nie genau justiert werden kann. Dennoch gelang auch in dieser Richtung ein dickerer Schnitt durch die Probe (Abb. 3.12).

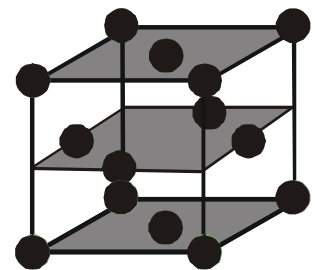
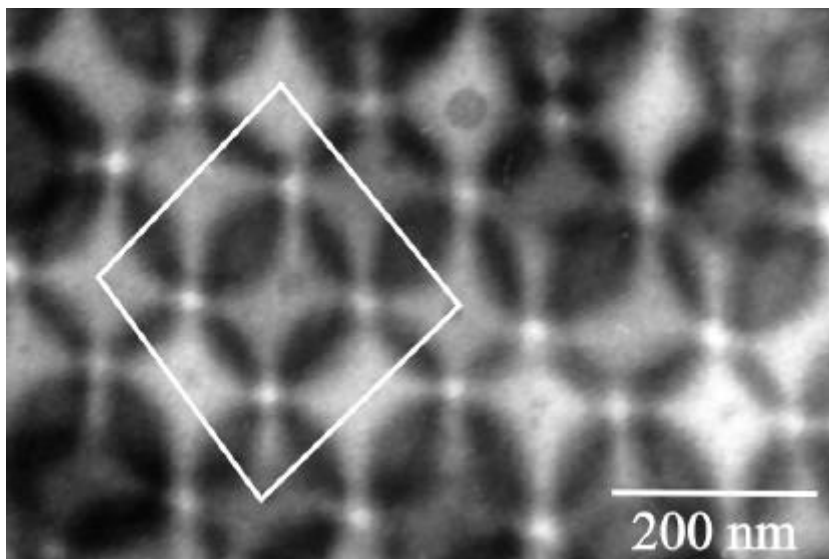


Abb. 3.12. Dickerer Schnitt durch einen Latexfilm in Richtung der (200)-Ebene
(Schnittdicke: » 240 nm, Schnitttemperatur: -60°C); kontrastiert mit RuO_4 .

Auch in dieser Aufnahme wird die dreidimensional geordnete Struktur deutlich. Das Überlagerungsmuster entspricht genau dem bei der fcc-Struktur erwarteten. Die erste Lage bildet eine kubisch flächenzentrierte Ebene, die zweite ist auf Lücke dazu versetzt, die dritte, an Punkten erkennbar, liegt unter der ersten.

Obwohl durch TEM immer nur ein kleiner Bereich der Probe abgebildet werden kann, konnte durch eine Vielzahl von Aufnahmen in verschiedenen Raumrichtungen der Probe untermauert werden, daß die fcc-Struktur offenbar überall vorherrscht. Da es sich bei dem vorgestellten Latexfilm um ein zähes Polymermaterial handelt, konnten erstmalig TEM-Aufnahmen von kolloidal-kristallinen Systemen mit Hilfe der Ultradünnschnitttechnik erzeugt werden, während andere kolloidale Kristalle beim Schneiden zerbrechen. Ausgewählte Netzebenen konnten dabei - wie oben dargestellt - leicht identifiziert werden. In vielen Aufnahmen bei

schräger Schnittrichtung wird allerdings deutlich, daß bestimmte Ebenen beim Schneiden nur zufällig genau getroffen werden (Abb. 3.13).

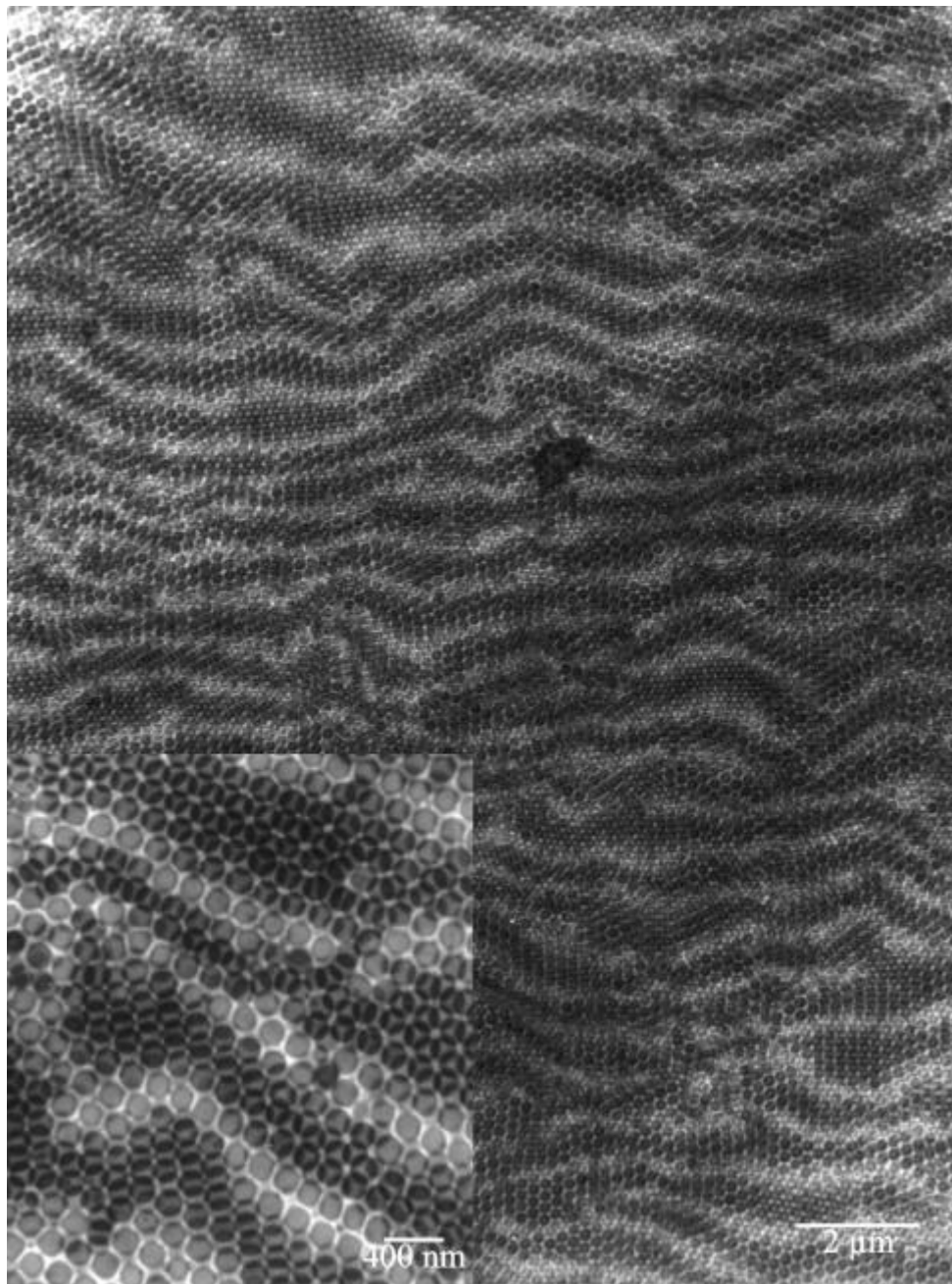


Abb. 3.13. Schnitt in schräger Richtung durch den Latexfilm (Schnittdicke: » 240 nm, Schnitttemperatur: -60 °C); Terrassenüberstruktur bei Schnittrichtung in leichtem Winkel zu einer Netzebenenrichtung.

Bei einem Schnitt, der nicht exakt in Richtung einer Netzebene verläuft, ist in Übersichtsaufnahmen eine Überstruktur wie in Abb. 3.13 zu erkennen. Der Schnitt kreuzt dann mehrere

Netzebenen, die sich als Terrassenstufen abbilden. In Schnittrichtung werden sowohl kubische als auch hexagonale Strukturelemente durchlaufen, wie es im Inset der Abb. 3.13 zu erkennen ist. In den hellen Bereichen der Überstruktur werden nur die Kugeln einer Netzebene im Schnitt abgebildet. In den dunklen Bereichen sind die Kugeln mehrerer Netzebenen überlagert.

Mit einem Schnitt quer durch die ganze Dicke eines Latexfilms wurde untersucht, ob die geordnete Struktur durch den gesamten Film bestehen bleibt. Ein dünnerer Latexfilm wurde bei erhöhtem Druck gepreßt, so daß er über den gesamten Dickenquerschnitt mit TEM charakterisiert werden konnte. Während die bisher gezeigten Aufnahmen mit einem 0,3 mm dicken Latexfilm erhalten wurden, zeigt Abb. 3.14 verschiedene Bereiche dieses nur 70 µm dicken Latexfilms. In senkrechter Richtung zur Filmoberfläche erstreckt sich eine Netzebene vom (-220)-Typ, da die (111)-Ebene parallel zur Filmoberfläche verläuft.

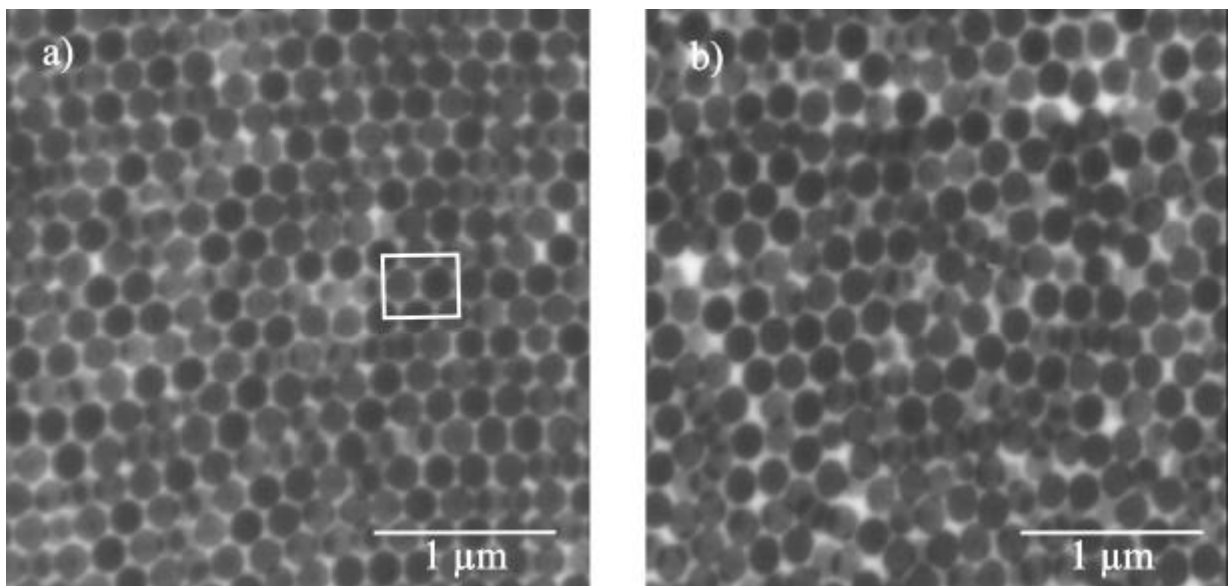


Abb. 3.14. Schnitt senkrecht zur Oberfläche eines Latexfilms (Schnittdicke: » 70 nm, Schnitttemperatur: -60 °C), kontrastiert mit RuO₄; (a): Bereich nahe der Filmoberfläche mit eingezeichneter Stirnfläche der (-220)-Ebene; (b) Bereich in der Filmmitte.

Abb. 3.14a zeigt, daß die Ordnung in der Nähe der Filmoberfläche sehr gut ist. Hier kann von einer Fernordnung gesprochen werden. In der Filmmitte hingegen (Abb. 3.14b) sind die PS-Kerne deutlich ungeordneter. Allerdings ist auch in diesem Bereich stellenweise eine Nahordnung zu erkennen.

Die Struktur in Abb. 3.14a ähnelt dem Bild der (111)-Ebene in Abb. 3.9. Dies kann anhand des Schemas in Abb. 3.15 erklärt werden.

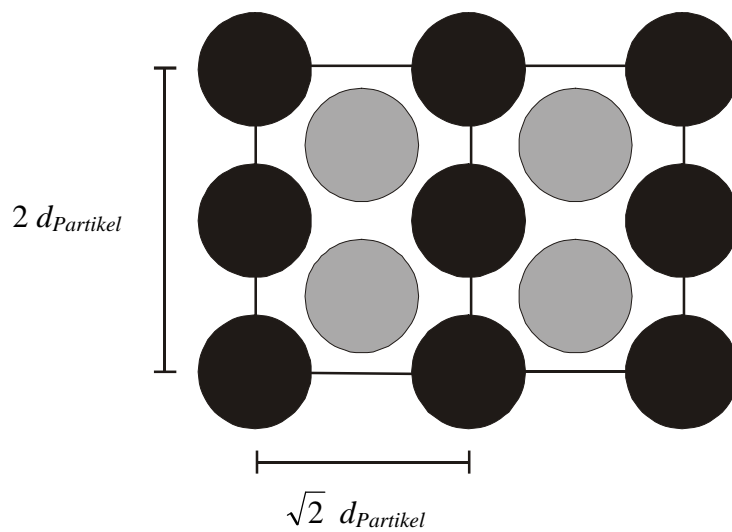


Abb. 3.15. Schema der Struktur, die sich durch Projektion der (-220)-Ebene in z -Richtung bei einem Schnitt senkrecht zur Filmoberfläche ergibt.

Die schwarzen Kreise stellen eine Schicht der (-220)-Ebene dar. Jedoch befindet sich nur leicht in der Höhe dazu versetzt schon die nächste Schicht der grauen Kreise. In Dünnschnitten werden auch diese Kugeln abgebildet und in z -Richtung projiziert, so daß die Abbildung einer hexagonal-dichtest gepackten Schicht stark ähnelt.

Um zu untersuchen, wie weit der kolloidal-kristalline Bereich in die Filmtiefe hereinreicht, wurden mehrere Übersichtsaufnahmen zusammengesetzt (Abb. 3.16).

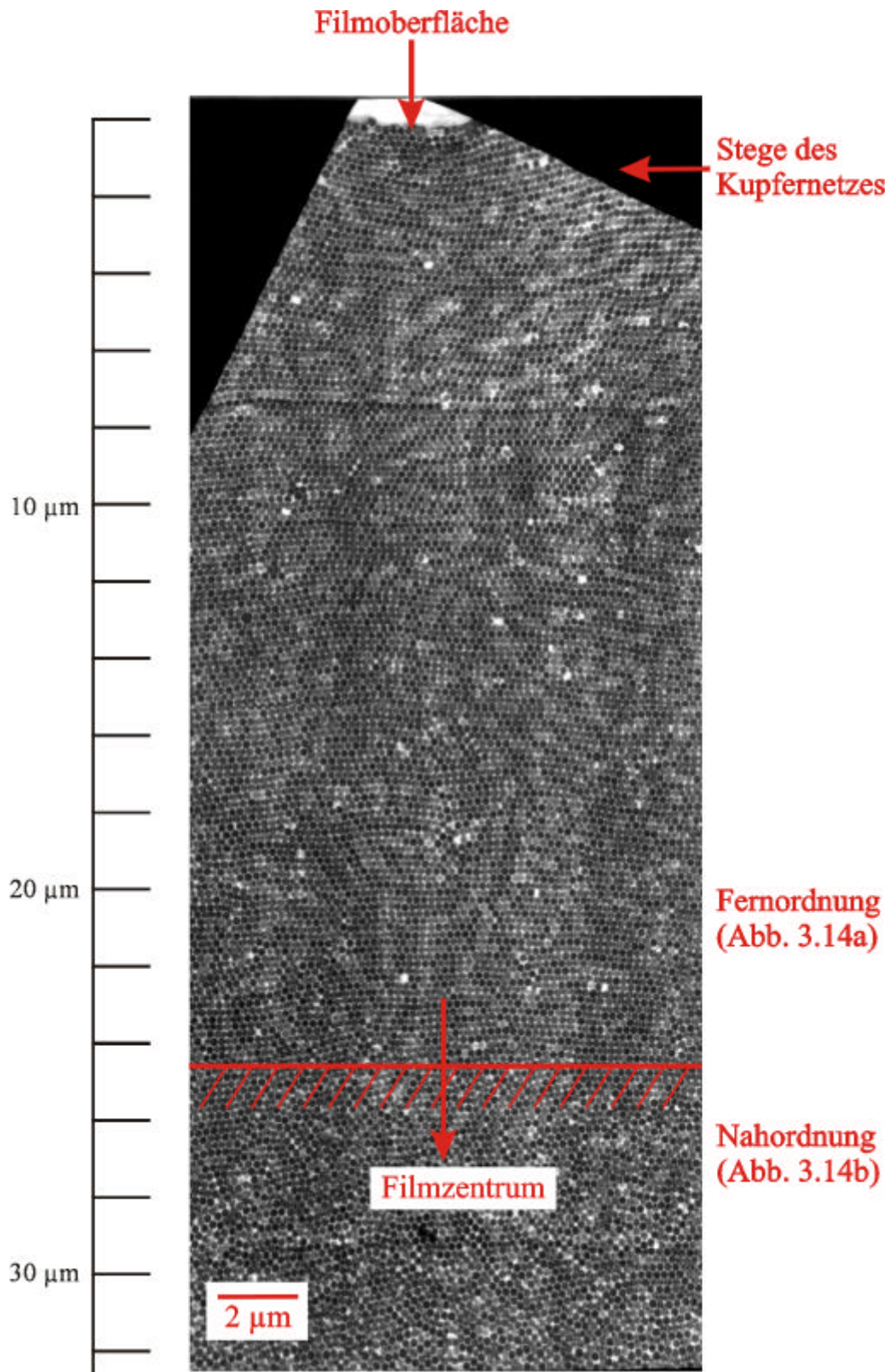


Abb. 3.16. Schnitt senkrecht zur Oberfläche eines Latexfilms (Schnittdicke: » 70 nm, Schnitttemperatur: $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, kontrastiert mit RuO_4); Filmoberfläche am oberen Rand. Abb. 3.14a und Abb. 3.14b sind Ausschnittsvergrößerungen der gekennzeichneten Bereiche.

Der kristalline Bereich erstreckt sich über etwa 24 μm in den Film hinein. Dies entspricht etwa 1/3 der Filmdicke oder 135 geordneten Lagen. Derart viele Lagen können mit keinem anderen Verfahren in einem einzigen Verfahrensschritt geordnet werden. Da zudem auch an der Filmunterseite eine entsprechende kristalline Schicht vorhanden ist, sind etwa 2/3 des Films gut geordnet. Dieses Verhältnis konnte durch die Preßbedingungen kaum beeinflußt werden. Dickere Filme zeigten eine ähnliche Aufteilung, so daß zwar die Anzahl der geordneten Lagen noch weiter erhöht werden konnte, der Anteil aber etwa gleich blieb. Das Zentrum des Films war stets ungeordneter als Folge der Preßtechnik. Dies erklärt sich aus dem Modell der Strukturbildung, das im nächsten Abschnitt erläutert wird.

3.3.3 Modell der Strukturbildung

Dem Ordnungsprozeß bei der uniaxialen Kompression des Latexmaterials in der Presse muß ein neuartiger Mechanismus zur Bildung von kolloidalen Kristallen zugrunde liegen, da die Strukturbildung während der Schmelzverarbeitung abläuft. Da sich amorphe und kristalline Anordnungen von Kolloidpartikeln energetisch nur geringfügig voneinander unterscheiden, muß die Bildung der kolloidalen Kristallordnung durch besondere Triebkräfte unterstützt werden. So sind zum Beispiel beim Herstellen von kolloidalen Kristallen mit der Trocknungsmethode die Kapillarkräfte des Wassers beim Verdunsten aus der Latexdispersion (Abschnitt 3.1) für die Strukturbildung verantwortlich.

Bei dem hier vorgestellten Schmelzverfahren hingegen ist kein äußeres Dispersionsmedium mehr vorhanden, so daß die Strukturbildung ausschließlich auf die besondere Partikelarchitektur zurückgeführt werden muß. Die thermodynamische Triebkraft ist offenbar die Entropie-Elastizität der Elastomerketten in der Partikelschale (Abb. 3.17).

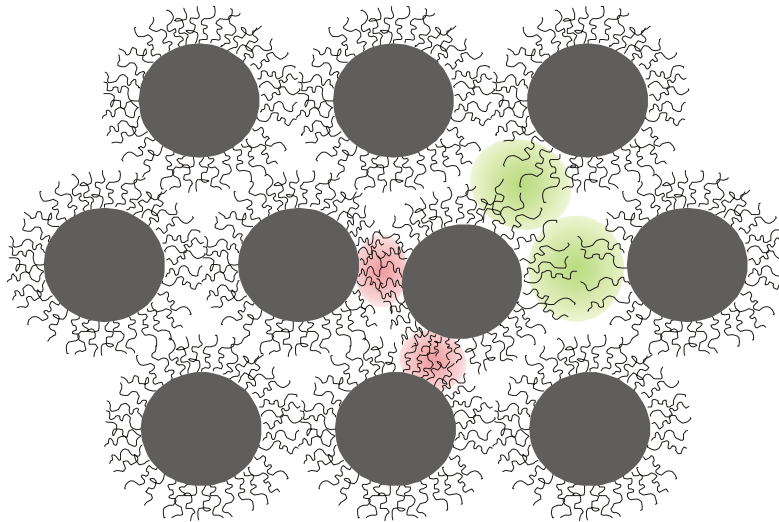


Abb. 3.17. Funktion der Elastomerketten in der Partikelschale bei der Bildung der kolloidal-kristallinen Struktur in den Latexfilmen.

Bei den Latexkugeln sind die Kerne stark vernetzt und dadurch auch in der Schmelze in ihrer Struktur fixiert. Die Elastomerschalen sind unvernetzt, aber durch Pfpfen fest an den Kern angebunden (Abschnitt 2.2.4). Bei der Koagulation der Latices verfilmen die Elastomerketten der einzelnen Kugeln, wobei eine kontinuierliche, elastomere Matrix gebildet wird. Dennoch ist fast jede Elastomerkette in der Matrix durch die Pfpfung einem bestimmten Kern zugehörig. In Abb. 3.17 ist diese Situation dargestellt. Die Kerne sind in einer geordneten Struktur gezeigt, wobei ein Kern ein wenig von seinem Gitterplatz entfernt liegt. Dafür müssen die Knäuel seiner Elastomerketten auf der einen Seite gedehnt und auf der gegenüberliegenden Seite gestaucht werden. Da Polymerketten aus entropischen Gründen statistische Knäuel mit definierter Dimension bevorzugen, ist sowohl eine Dehnung als auch eine Stauchung entropisch ungünstig. Die Mantelketten werden deshalb den Kern an seinen Gitterplatz zurückversetzen. Der gleiche Effekt ist für die elastische Rückstellkraft im Gummi verantwortlich. Die harten Kerne kann man sich also als Kugelkörper vorstellen, die über ein Netzwerk gleichartiger Federn locker miteinander verbunden sind. Ohne Pfpfung hingegen stellt die elastomere Matrix eine hochviskose Flüssigkeit dar, in der die harten Kerne dispergiert sind. Dann können die Kerne unter Beachtung ihres Ausschlußvolumens beliebig gegeneinander verschoben werden. Der ordnungsbildende Mechanismus funktioniert aber nur, wenn nahezu das gesamte Elastomere auf den Kern aufgepfropft ist. Sobald freie Polymerketten in der Matrix vorhanden sind, können sich diese an Störstellen ausgleichend

einschieben. Dieses Modell erklärt die Triebkraft zur Bildung von kolloidalen Kristallen in den Latexfilmen.

Neben der thermodynamischen Triebkraft muß dem System aber auch kinetisch die Möglichkeit gegeben werden, in die energetisch günstigste Struktur überzugehen. Wird die Latexdispersion sehr schnell eingetrocknet oder in Methanol gebrochen, wird eine zufällige und daher amorphe Anordnung der harten Kerne in der elastomeren Matrix eingefroren. Die harten Kerne haben dann kinetisch nicht die Möglichkeit, von selbst in eine geordnete Struktur überzugehen. Dies ist aber in der Polymerschmelze unter dem Einfluß von Scherfeldern möglich (Abb. 3.18).

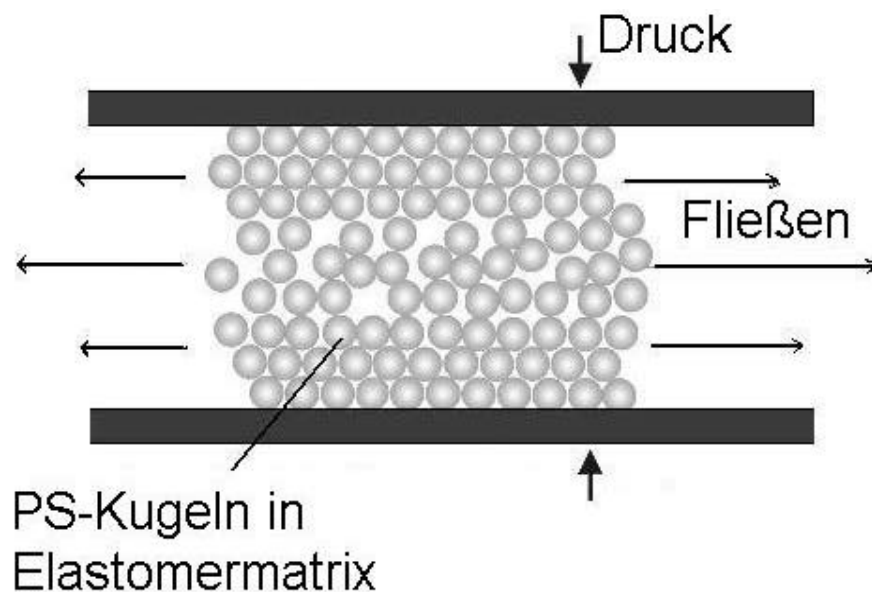


Abb. 3.18. Kristallisation der PS-Kerne beim Schmelzefließen über uniaxiale Kompression.

Beim Preßvorgang bei hohen Temperaturen ist die Viskosität der Elastomermatrix stark herabgesetzt. Unter uniaxialen Druck fließt die Schmelze lateral davon. Dabei bildet sich zunächst an den Pressplatten eine hexagonal dichtest gepackte Schicht. Diese nimmt nicht mehr an dem Fließvorgang teil, weshalb sich an den Platten schichtweise eine Kristallstruktur aufbaut. Hierfür ist ein langsames Fließen unter geringer Scherung nötig. Wenn die Fließgeschwindigkeit zu hoch ist, werden die angelagerten, kristallinen Schichten vermutlich von dem Schmelzefluß immer wieder weggerissen, weshalb sich keine Fernordnung bilden kann. Daher bleibt in der Filmmitte stets ein ungeordneterer Bereich, weil vermutlich ein laminares Geschwindigkeitsprofil des Schmelzestromes entsteht, so daß in der Filmmitte eine deutlich stärkere Scherung auftritt. Für diesen Mechanismus spricht die Tatsache, daß die

geordnete Struktur von der Filmoberfläche her gebildet wird, während in der Mitte des Latexfilms stets ein ungeordneter oder nur teilweise geordneter Bereich verbleibt (Abb. 3.16). Außerdem orientiert sich die (111)-Ebene der fcc-Struktur stets parallel zur Filmoberfläche, weil sie die dichtest besetzte Netzebene der fcc-Struktur ist.

Die PS-PMMA-PEA-Latexpartikeln lassen sich so gut kristallin ordnen, weil sie den Architektur Anforderungen genügen, die in Abschnitt 2.2 aufgeführt wurden. Von diesen Architekturmerkmalen lassen sich die Kern- und Manteldurchmesser gut messen und die Vernetzung zumindest leicht nachweisen. Dagegen ist die Bedingung, daß die Mantelketten überwiegend aufgepfropft sein sollen, nicht einfach überprüfbar: Da man Struktur-latexpartikeln mit vernetztem Kern nicht auflösen und die Latexpartikeln auch nicht hinreichend von ungepfropften Polymeranteilen trennen kann, ist es nicht möglich, das Pfropfen direkt nachzuweisen. Anhand von Abb. 2.11 konnte immerhin an einem Modellsystem mit allerdings abweichender Struktur ein Beweis für die Pfropfung geführt werden (Abschnitt 2.2.4).

Deshalb wurde der Einfluß der Pfropfung auf die Strukturbildung indirekt geprüft. Die PS-PMMA-PEA-Partikeln wurden in Mischungen mit PEA-Homopolymerem zu Filmen verpreßt. Die PEA-Homopolymerketten bewegen sich in der Schmelze frei, da sie nicht auf Kerne gepfropft sind. Das Ergebnis nach dem Filmpressen war eindeutig: Latexmassen mit 10 Gew.-% zugemischtem PEA zeigten eine starke Verschlechterung der Farbbrillanz, die anhand von TEM-Aufnahmen auf einen geringeren Ordnungsgrad zurückzuführen war. Bei einem Anteil von 15 Gew.-% PEA wird beim Pressen keine kristalline Ordnung mehr erzielt. Dieser Test liefert auch die Erklärung für das Scheitern früherer, eigener Versuche, bei denen in analoger Weise zu der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Rezeptur PS-PEA-Kern-Mantel-Latices hergestellt wurden, wobei die P(MMA-co-ALMA)-Zwischenschicht, die dem Pfropfen der Elastomerhülle dient, durch entsprechendes Vergrößern der vernetzten PS-Phase ersetzt wurde (Abb. 3.19).

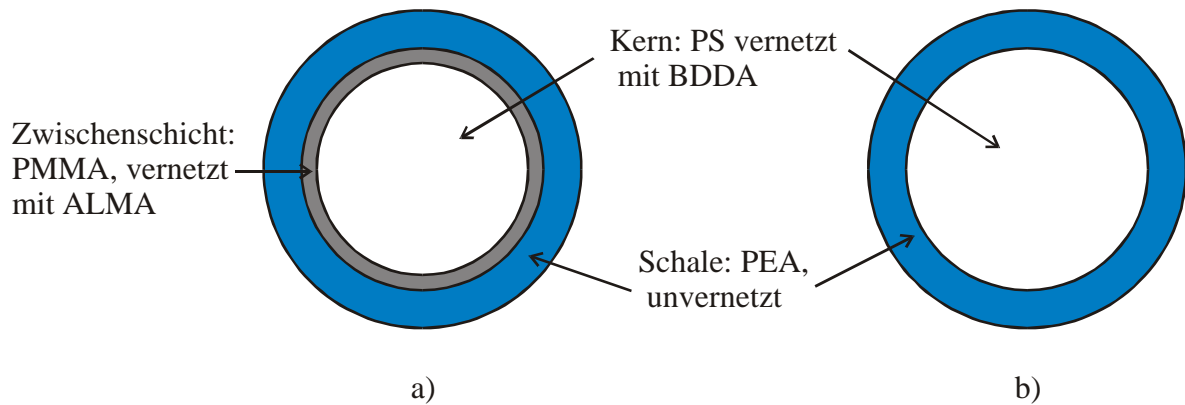


Abb. 3.19. Vergleich von Partikelarchitekturen mit und ohne ausreichende Pfropfung der Elastomerschale; (a) PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikel mit stark gepfropfter Elastomerschale; (b) PS-PEA-Kern-Mantel-Partikel ohne stark gepfropfte Elastomerschale.

Bei der in Abb. 3.19b gezeigten Struktur ist kein ausreichendes Pfropfen der PEA-Ketten auf den PS-Kern zu erwarten. Von beiden Dispersionen wurden Latexfilme durch kontrolliertes Trocknen nach dem von Colvin et al. beschriebenen Verfahren hergestellt^[18]. Hierfür wurde jeweils ein senkrecht in ein Reagenzglas gestelltes Deckglas für die Mikroskopie, das zuvor mit Chromschwefelsäure gereinigt wurde, mit einer 5 gew.-proz. Dispersion der in Abb. 3.19 gezeigten Latices überschichtet. Die Dispersion wurde innerhalb von drei Tagen bei 40 °C eingetrocknet. Dabei schied sich ein dünner Latexfilm auf dem Deckglas ab, der in beiden Fällen starke Farbeffekte zeigte, die auf das Entstehen kolloidal-kristalliner Strukturen zurückzuführen sind. Die Bildung kolloidal-kristalliner Strukturen beim kontrollierten Trocknen ist also auch mit hart-weichen Kern-Mantel-Latices möglich^[104-106]. Da beide Dispersionen beim Trocknen starke Farbeffekte zeigten, sind sie generell in der Lage, kolloidale Kristalle zu bilden.

Von beiden Dispersionen wurden danach ebenfalls Latexfilme durch uniaxiales Pressen der Polymerschmelze nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt. Dabei ergab nur der Latexfilm mit der in Abb. 3.19a gezeigten Struktur die in Abb. 3.7 gezeigten Farbeffekte. Der Latexfilm mit der in Abb. 3.19b gezeigten Struktur hingegen war weiß-opak, was auf eine amorphe Struktur hindeutet. Dies konnte durch Charakterisieren des Films mit TEM bestätigt werden (Abb. 3.20).

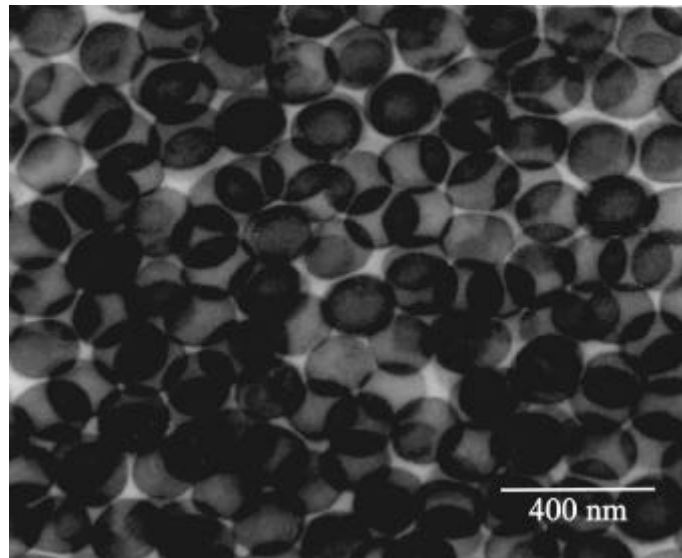


Abb. 3.20. Struktur eines Latexfilms, der durch uniaxiales Pressen einer Polymerschmelze bei fehlendem Pfropfen der Elastomerketten hergestellt wurde.

Die PS-Kerne sind, wie in Abb. 3.20 zu sehen ist, über den gesamten Filmquerschnitt regellos in der PEA-Matrix als organische Nanofüllstoffe verteilt. Dieses Beispiel zeigt daher die Bedeutung der Partikelarchitektur für das Schmelzeverfahren zur Kristallisation der Latices.

4 Kolloidal-kristalline Latexfilme und Licht

4.1 Bragg-Streuung an kolloidal-kristallinen Netzebenen

Die Wechselwirkung von weißem Licht mit den kristallin geordneten Latexfilmen besteht aus einer Abfolge von Brechung an der Oberfläche des Latexfilms, Beugung an der kolloidal-kristallinen Struktur im Latexfilm und wiederum Brechung beim Austritt des Lichts aus dem Latexfilm^[3, 19, 107, 108].

Wie bei allen transparenten Dielektrika wird Licht beim Durchgang durch die Latexfilme wie in Abb. 4.1 skizziert an der Ober- und Unterfläche gebrochen. Beim Eintritt in das optisch dichtere Medium ändert sich dadurch die Richtung des eingestrahnten Lichts. Der Einfallswinkel q in Luft wird nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz zum Winkel d im Film:

$$\cos d = \frac{\cos q}{n_{eff}} \quad \text{und} \quad \cos d^* = \frac{1}{n_{eff}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

n_{eff} = mittlerer Brechungsindex des Materials

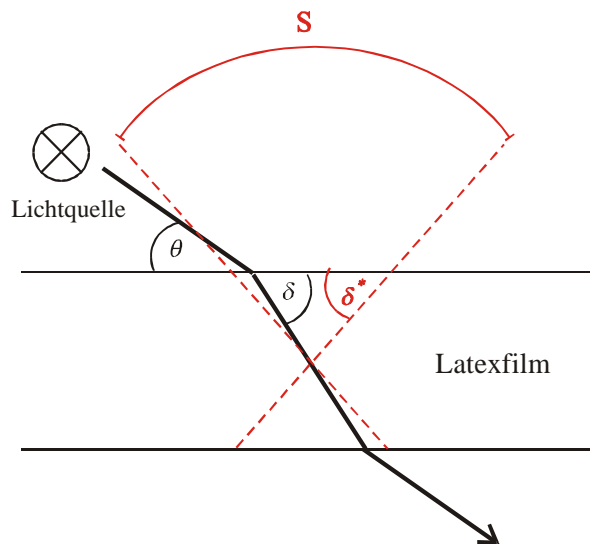


Abb. 4.1. Brechung eines Lichtstrahls mit dem Einfallswinkel q zum Winkel d im Film ; gestrichelt: Grenzwinkel d^* bei streifendem Lichteinfall ($q = 0^\circ$, $q = 180^\circ$), der den Eintrittssektor S des Lichts in dem Film begrenzt.

Der Brechungsindex $n > 1$ sorgt dafür, daß sich der Einfallswinkel des Lichts beim Eintritt in den Film stets vergrößert. Licht kann an der Oberseite des Films in allen Winkeln $0^\circ < \mathbf{q} < 180^\circ$ eingestrahlt werden. Es tritt dann aber wegen der Lichtbrechung in den Film nur in einem begrenzten Sektor S zwischen \mathbf{d}^* und $180^\circ - \mathbf{d}^*$ ein, der in Abb. 4.1 angedeutet ist, wobei der Grenzwinkel \mathbf{d}^* dem Limit der Gl. 4.1 ($\mathbf{q} = 0^\circ$ bzw. $\mathbf{q} = 180^\circ$) entspricht.

In den Latexfilmen, die aus verschiedenen Polymeren aufgebaut sind, muß in Gl 4.1 der effektive Brechungsindex (n_{eff}) verwendet werden, der sich durch das Volumenmittel der Materialkomponenten PS, PMMA und PEA ergibt, da die Brechung von den makroskopischen Eigenschaften der Latexfilme und nicht von der submikroskopischen Struktur abhängig ist. Beim Verwenden von Weißlicht muß zusätzlich die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex ($n = n(\mathbf{l})$) beachtet werden. Weißlicht wird dabei in seine Farben aufgespalten, weil n mit sinkender Wellenlänge ansteigt (normale Lichtdispersion) ^[109].

Neben der Richtung ändert sich auch die Wellenlänge des Lichts beim Eintritt in das optisch dichtere Medium (Gl. 4.2)

$$\mathbf{l}_n = \frac{\mathbf{l}_L}{n_{eff}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Licht der Wellenlänge \mathbf{l}_L in Luft nimmt im Film die kürzere Wellenlänge \mathbf{l}_n an. In Polymersystemen wird \mathbf{l}_L dadurch um etwa 2/3 verkürzt.

In Filmen mit parallelen Oberflächen wird die erste Lichtbrechung an der Oberseite durch die zweite an der Unterseite wieder aufgehoben.

In den Latexfilmen kann das Licht aber außerdem an den kristallinen Netzebenen gebeugt werden. Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt wurde, sind die Latexfilme ebene Schichten konstanter Dicke mit einer fcc-Struktur von PS-PMMA-Kernen in einer PEA-Matrix, wobei die (111)-Ebene der fcc-Struktur parallel zur Oberfläche orientiert ist.

Zunächst wird die besonders wichtige, in Abb. 4.2 angedeutete Beugung an der (111)-Ebene mit ihrem Netzebenenabstand a_{111} behandelt. Diese Beugung unterliegt dem Bragg-Gesetz:

$$\mathbf{l}_{111} = 2n_{eff} a_{111} \sin \mathbf{d} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

wobei λ die Wellenlänge in Luft beschreibt. Ohne den Brechungsindex n_{eff} entspricht Gl. 4.3 dem aus der Röntgenstreuung bekannten Streugesetz an Atom- oder Molekülgittern.

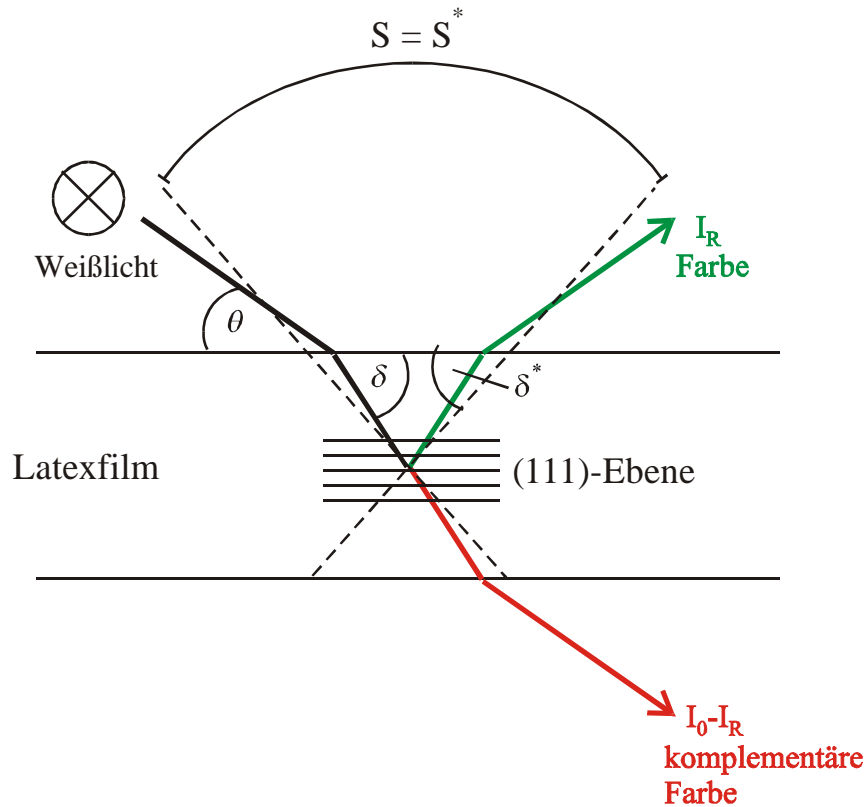


Abb. 4.2. Farbselktive Reflexion (I_R) und Transmission des Restlichts ($I_0 - I_R$) an der (111)-Ebene mit Sektor für das einfallende (S) und reflektierte (S^*) Licht.

Die Strahlungsbeugung wird bei der Röntgen- und der Lichtstreuung verschieden gemessen. Bei der Röntgenstreuung wird mit einer konstanten Wellenlänge gearbeitet und der Streuwinkel bestimmt. Bei der Lichtstreuung an den Latexfilmen arbeitet man dagegen mit Weißlicht, also einem ganzen Wellenlängenbereich von $400 < \lambda < 700$ nm. Wenn Licht einer Wellenlänge in diesem Fenster Gl. 4.3 erfüllt, wird es selektiv an der (111)-Ebene gebeugt und erscheint farbig in Reflexion (I_R in Abb. 4.2). Das übrige Licht erzeugt in Transmission ($I_0 - I_R$) die komplementäre Farbe.

In Abb. 4.2 ist ein Winkelsektor S^* angedeutet, auf den das reflektierte Licht im Latexfilm beschränkt ist. Dieser deckt sich bei Reflexion an der (111)-Ebene mit dem Sektor S des einfallenden Lichts (aber nicht bei Reflexionen an anderen (hkl)-Ebenen).

Die Wellenlängen, die von der (111)-Ebene selektiv reflektiert werden können, liegen in einem charakteristischen Fenster ($\lambda_{min}, \lambda_{max}$). Bei senkrechtem Lichteinfall ($\theta = \delta = 90^\circ$)

wird durch die Orientierung der (111)-Ebene parallel zur Filmoberfläche die maximale Wellenlänge I_{\max} , bei streifendem Lichteinfall ($q = 0^\circ \rightarrow d = d^*$ oder $q = 180^\circ \rightarrow d = 180^\circ - d^*$) die minimale Wellenlänge I_{\min} reflektiert:

$$\begin{aligned} I_{\max} &= 2n_{\text{eff}} a_{111} \cong 3a_{111} \\ I_{\min} &= 2n_{\text{eff}} a_{111} \sin d^* = 2n_{\text{eff}} a_{111} \sqrt{1 - \frac{1}{n_{\text{eff}}^2}} \cong \frac{3}{4} I_{\max} \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die ungefähren Relationen (\cong) beziehen sich auf einen für organische Materialien typischen Brechungsindex $n \cong 1,5$. Das Fenster (I_{\min}, I_{\max}) liegt nicht immer im Bereich des sichtbaren Lichts (400 – 700 nm), bei Latexfilmen aus Kugeln mit Durchmessern von 220 – 300 nm ist das aber der Fall.

Andere Netzebenen reflektieren wegen ihrer Schräglage zur Oberfläche asymmetrisch. Die streustarken Netzebenen sind jeweils die drei Ebenen vom (200)-, (220)-, (-220)-, und (-111)-Typ des fcc-Gitters (Tab. 3.1). Sie liegen in einem charakteristischen Winkel j_{hkl} schräg zur Oberfläche, der durch Gl. 3.1 gegeben ist, und sind jeweils um 120° gegeneinander gedreht, weshalb die Symmetrie dreizählig ist.

Diese Netzebenen werden im reziproken Gitter durch Vektoren q_{hkl} dargestellt, die den Flächennormalen entsprechen, wobei ihr Betrag $|q_{hkl}|$ dem Kehrwert ihrer Langperiode a_{hkl} entspricht, während ihre Lage relativ zur (111)-Ebene durch einen Einheitsvektor e_{hkl} beschrieben wird:

$$\vec{q}_{hkl} = |\vec{q}_{hkl}| \vec{e}_{hkl} = \frac{1}{a_{hkl}} [e_h, e_k, e_l] \quad (\text{Gl. 4.5}),$$

Die Lage der (111)-Ebene wird durch

$$\vec{q}_{111} = \frac{1}{a_{111}} [0, 0, 1] \quad (\text{Gl. 4.6})$$

festgelegt.

In Tab. 4.1 sind die wichtigsten (hkl)-Ebenen in dieser Form zusammengestellt.

Tab. 4.1. Vektoren der wichtigen streuaktiven Netzebenen des fcc-Gitters: Betrag $\left| \frac{q_{hkl}}{q_{111}} \right|$ und Richtungskomponenten des Einheitsvektors.

hkl	e_h	e_k	e_l	$\left \frac{q_{hkl}}{q_{111}} \right $	hkl	e_h	e_k	e_l	hkl	e_h	e_k	e_l
(111)	0	0	1									
(200)	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	(020)	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	(002)	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
(022)	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$2\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	(202)	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	(220)	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$
(-111)	$-\frac{2\sqrt{2}}{3}$	0	$\frac{1}{3}$	1	(1-11)	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}$	(11-1)	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}$
(0-22)	0	1	0	$2\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	(20-2)	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	(-220)	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0

Das Raumgitter und das reziproke Gitter müssen dreidimensional dargestellt werden und sind dann recht kompliziert. Man kann die wesentlichen Effekte aber an einigen der wichtigen Netzebenen diskutieren, deren Normalen in der gleichen Fläche liegen.

In Abb. 4.3 sieht man auf die Kanten dieser Ebenen, (111), (200), (022) und (-111), die sich alle senkrecht zur Papierebene erstrecken. Die (022)-Ebene liegt in einem recht flachen Winkel j_{022} zur Oberfläche, die (200)- und die (-111)-Ebene dagegen in recht steilen Winkeln. In Abb. 4.3b sind die Richtungen der zugehörigen Vektoren q_{hkl} dargestellt. Vor allem an diesen dichtbelegten Ebenen des Gitters wird Licht gebeugt.

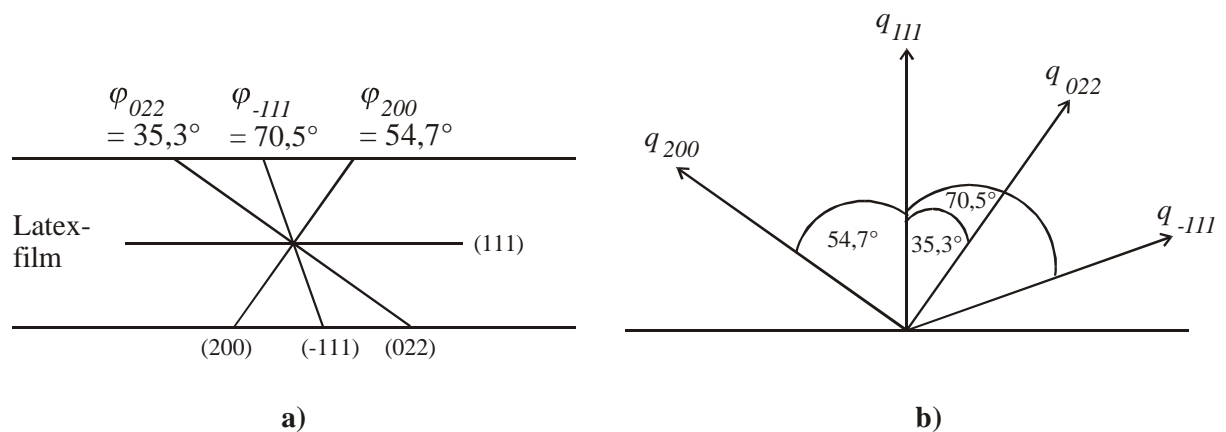


Abb. 4.3. (a) Kanten der hkl-Ebenen; (b) zugehörige Vektoren im reziproken Gitter.

Die Lage dieser Ebenen ist in ausgerichteten Einkristallen konstant. Bei den Latexfilmen muß man aber damit rechnen, daß das Gitter nicht überall gleich orientiert ist. Die in Abb. 4.3b dargestellten Vektoren q_{hkl} können dann an verschiedenen Stellen des Films in einem Präzessionswinkel um q_{111} gedreht vorliegen. Die (111)-Ebene spürt die Drehung nicht, wohl aber die anderen Ebenen, die sich bei gleichbleibendem Winkel j_{hkl} auf einem Konus anordnen. Wenn alle Präzessionswinkel gleich häufig besetzt sind, ist der Latexfilm in Richtung der Filmdicke multikristallin mit isotroper Kristallitverteilung.

Im folgenden wird die Frage erörtert, welche Farbeffekte von den schrägen (hkl)-Ebenen zu erwarten sind. Zunächst wird diskutiert, welche Wellenlängen diese Netzebenen reflektieren können, und dann, in welche Richtung das Licht gesendet wird.

Für die schrägen Netzebenen geht das Bragg-Gesetz (Gl. 4.3) für die reflektierte Wellenlänge über in:

$$I_{hkl} = 2 n_{eff} a_{hkl} \sin(180^\circ - j_{hkl} - d) \quad (\text{Gl. 4.7})$$

wobei j_{hkl} den Winkel zwischen der (111)-Ebene und der (hkl)-Ebene nach Gl. 3.1 beschreibt. Normiert auf die Wellenlänge $I_{111}(90^\circ)$ für die Reflektion an der (111)-Ebene bei senkrechtem Lichteinfall ergibt sich:

$$\frac{I_{hkl}}{I_{111}(90^\circ)} = \frac{a_{hkl} \sin(180^\circ - j_{hkl} - d)}{a_{111}} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Abb. 4.4 zeigt die nach Gl. 4.8 berechnete Winkelabhängigkeit des an den verschiedenen (hkl)-Ebenen gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Einfallswinkel q , der sich nach Gl. 4.1 in den Winkel d im Latexfilm übersetzt.

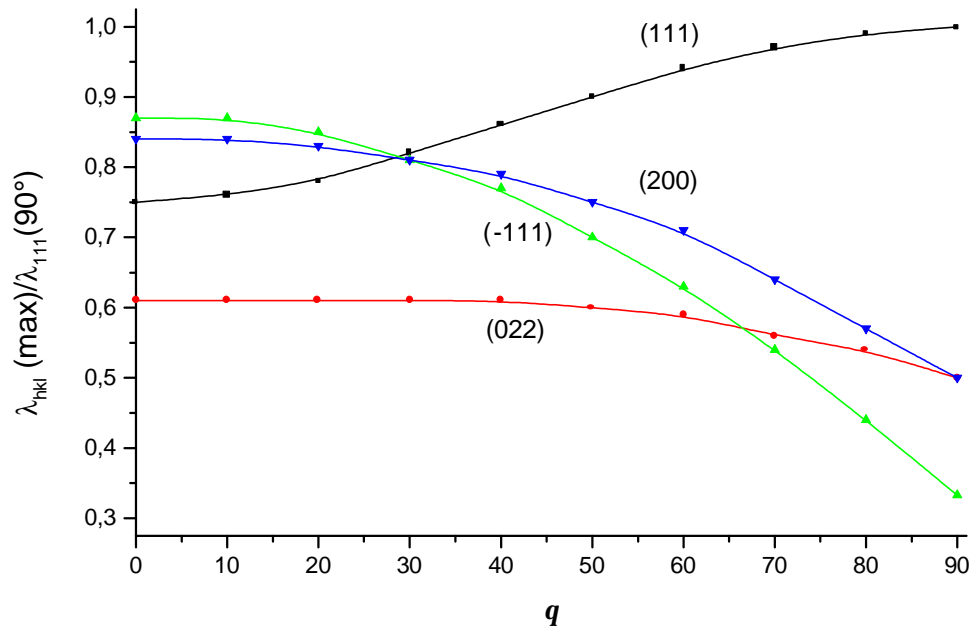


Abb. 4.4. Winkelabhängigkeit der gestreuten Lichtwellenlänge in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel q nach Gl. 4.1 und Gl. 4.8.

Während die Wellenlänge des an der (111)-Ebene gestreuten Lichts mit fallendem Einstrahlwinkel kontinuierlich abnimmt, nimmt die Wellenlänge des an den schrägen Netzebenen gestreuten Lichts zu. Dabei zeigt die (022)-Ebene nur eine geringe, die (-111)-Ebene dagegen wegen ihres großen Netzebenenabstandes eine starke Winkelabhängigkeit. Der Netzebenenabstand der (-111)-Ebene entspricht dem der (111)-Ebene. Bei senkrechtem Lichteinfall wird die (-111)-Ebene aber in einem flachen Winkel getroffen, so daß hier $I_{-111}(90^\circ) = I_{111}/3$ (90°) ist. Mit fallendem Einstrahlwinkel des Lichts wird die (-111)-Ebene zunehmend steiler, die (111)-Ebene dagegen flacher getroffen. Diese Tendenz gilt auch für die übrigen, schräg liegenden Netzebenen. Abb. 4.4 macht deutlich, daß die (022)-Ebene keinen Streubeitrag im sichtbaren Wellenlängenbereich liefert, wenn die (111)-Ebene über den gesamten Winkelbereich im sichtbaren Spektrum des Lichts liegt. Ihr Netzebenenabstand ist so klein, daß sie dann nur UV-Licht reflektieren könnte. Die (022)-Ebene kann nur im sichtbaren reflektieren, wenn der Latex aus so großen Kugeln besteht, daß die (111)-Reflektion schon im IR-Bereich liegt.

Die Richtung des an schrägen Netzebenen reflektierten Lichts wird in Abb. 4.5 stellvertretend an der (022)-Ebene diskutiert. Wegen der Brechung (Gl. 4.1) kann die Richtung des einfallenden Lichts im Latexfilm nur innerhalb des Einstrahlsektors S variiert werden.

Dadurch kann das reflektierte Licht nach der Beugung auch nur in einem Sektor S^* ausgesendet werden, der hier nicht mehr mit S identisch, sondern um den Winkel $2j_{hkl}$ gegenüber S gedreht ist.

Das an der (022)-Ebene gebeugte Licht kann deshalb den Film nur noch zum Teil an der Oberseite wieder verlassen. Wie in Abb. 4.5 skizziert, wird der andere Teil so flach reflektiert, daß er wegen Totalreflektion in der Filmebene verbleibt. Die Reflektion ist daher nur dann von außen sichtbar, wenn das Licht innerhalb des Schnittmengenbereichs von S und S^* eingestrahlt wird, der in Abb. 4.5a grau unterlegt ist. Dieser Sektor wird durch die Brechung in der Luft zu S_{Luft} verbreitert, der in Abb. 4.5a rot dargestellt ist. Nur Licht, das in diesem Sektor flach auf den Latexfilm trifft, kann von der (022)-Ebene reflektiert werden, so daß es im gleichen Sektor als Farbe sichtbar wird. Ein steilerer Einfallswinkel des Lichts führt zu Totalreflektion, wie es beispielhaft in Abb. 4.5b gezeigt ist.

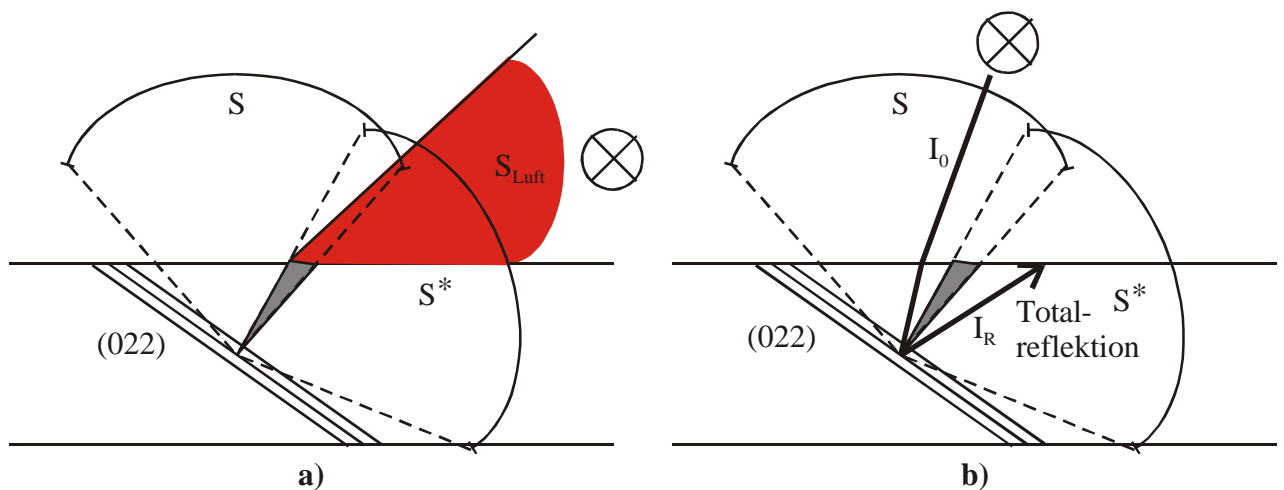


Abb. 4.5. Winkelsektoren: (a) Sektor S des einfallenden Lichts und Sektor S^* des an (022) gebeugten Lichts. Nur Licht im grauen Schnittbereich der Sektoren S und S^* kann von außen eingestrahlt werden und den Film auch wieder verlassen. Dieser Schnittbereich setzt sich in Luft in dem roten Sektor S_{Luft} fort. (b) Beispiel für Totalreflektion des rückgestreuten Lichts: Das Licht I_R kann den Film nicht mehr verlassen.

Bei den steiler liegenden Ebenen vom (200)- und (-111)-Typ kommt es zu keiner Schnittmenge der Sektoren S und S^* , so daß deren Reflektionslicht stets im Film verbleibt. Für sichtbare Farbeffekte sind diese Ebenen daher uninteressant.

Da sichtbare Reflektionserscheinungen der Latexfilme nur durch Streuung an der (111)-Ebene und der (022)-Ebene hervorgerufen werden können, diese sich aber bei allen Einstrahlwinkeln des Lichts und allen zulässigen Orientierungen in der Wellenlänge durch die sehr unterschiedlichen Netzebenenabstände deutlich voneinander unterscheiden, können keine Latexfilme hergestellt werden, die gleichzeitig Reflektionen an der (111)-Ebene und an irgendeiner schräg liegenden Netzebene im Sichtbaren zeigen.

Diese Einschränkung gilt jedoch nicht für die Transmission: In Transmission erscheinen die Extinktionspeaks von allen Streuphänomenen, unabhängig davon, in welche Richtung die Streustrahlung gesendet wurde.

Zusammenfassend kann man zur Wechselwirkung von Weißlicht mit den Opalfilmen feststellen:

- Das Brechungsgesetz sorgt dafür, daß Licht nur in einem begrenzten Winkelbereich des Sektors S in den Film eintreten kann.
- Streuung an den Netzebenen nach dem Bragg-Gesetz führt zum Aussenden von Farblicht in einem Sektor S^* gleicher Breite, dessen Lage aber mit Ausnahme der (111)-Ebene nicht mit dem Sektor S identisch ist.
- In diesen Sektor S^* gesendetes Licht kann wegen des Effekts der Totalreflektion an der Grenzfläche Latexfilm / Luft den Film nur zum Teil wieder verlassen, zum Teil wird es im Film zurückgehalten.
- In Transmission macht sich jede Streuung an Netzebenen, unabhängig von ihrer Richtung, durch Extinktion bemerkbar.
- Liegt die Streustrahlung im Sichtbaren, äußert sie sich in Reflektion als Farbe und in Transmission als Komplementärfarbe.

4.2 Transmissionsmessungen

Die optischen Eigenschaften des in Kap. 3 vorgestellten, kolloidal-kristallinen Latexfilms wurden zunächst mit Transmissionsmessungen untersucht, wozu ein UV-VIS-Spektrometer verwendet wurde. Ein spezieller Einsatz wurde konstruiert, um die Filme unter verschiedenen Winkeln und unter Dehnung vermessen zu können (Abb. 4.6).

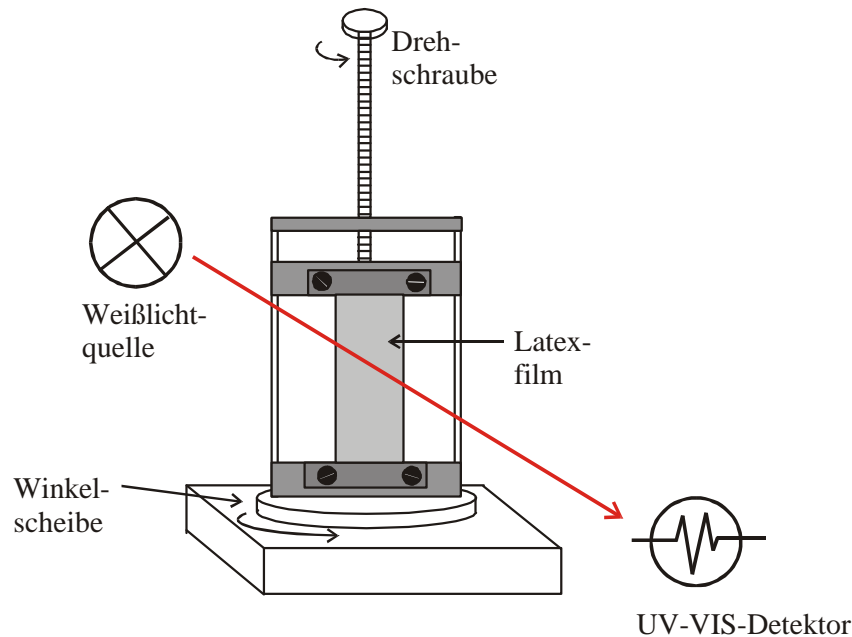


Abb. 4.6. Einsatz für das UV-VIS-Spektrometer zum Charakterisieren von Latexfilmen unter verschiedenen Winkeln und unter definierter Dehnung.

Der Latexfilm wird zwischen zwei verschraubbaren Klemmböcken eingespannt, die in einem Rahmen geführt werden. Dieser Aufsatz befindet sich auf einem drehbaren Teller, auf dem der Drehwinkel skaliert ist. Die Klemmböcken können über ein Schraubgewinde definiert in der Höhe verstellt werden, womit Dehnung auf den Film gebracht wird.

Abb. 4.7 zeigt die Transmissionsspektren eines gepreßten Latexfilms und eines Filmes, der durch schnelles Eindunsten derselben Latexdispersion erhalten wurde, bei senkrechtem Lichteinfall. Beide Filme hatten eine Dicke von 70 μm .

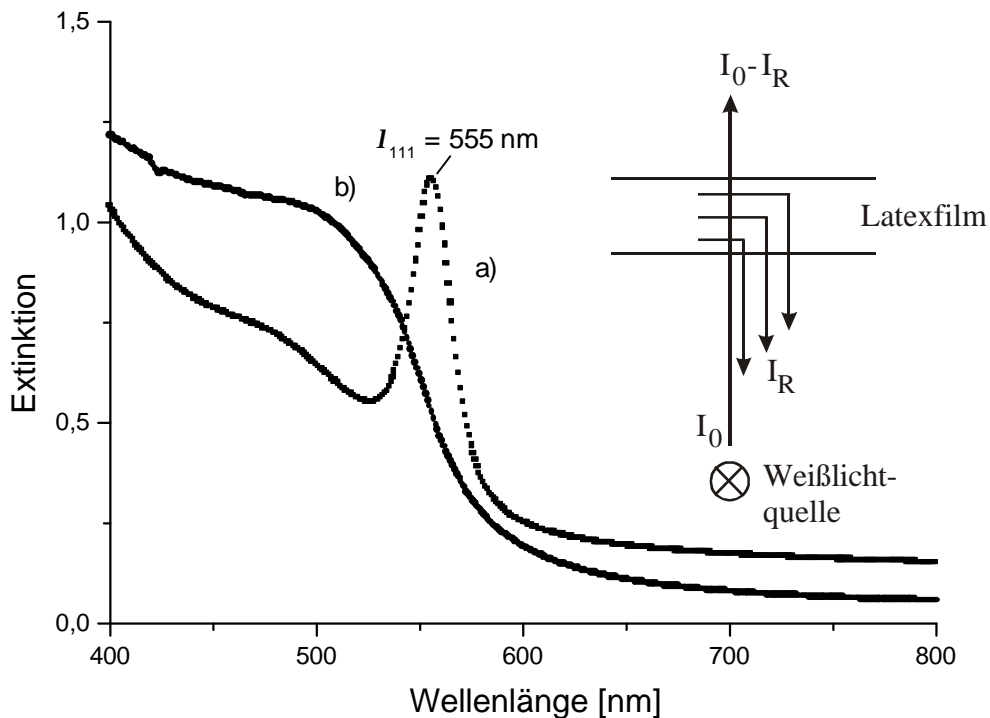


Abb. 4.7. Transmissionsspektren: (a) gepreßter, kolloidal-kristalliner Latexfilm; (b) schnell eingedunsteter, amorpher Latexfilm (Dicke je $70 \mu\text{m}$).

Das Transmissionsspektrum Abb. 4.7a ist der in Abb. 3.8a sowie Abb. 3.9 bis 3.16 mit TEM charakterisierten, kolloidal-kristallinen Materialstruktur zuzuordnen. Dagegen gehört das Spektrum Abb. 4.7b zu der in Abb. 3.8b gezeigten, weitgehend amorphen Struktur. Die Polymeren, aus denen die Latexfilme aufgebaut sind, absorbieren in dem dargestellten Wellenlängenbereich nicht. Die Spektren sind daher ausschließlich auf Streueffekte an der Materialstruktur zurückzuführen. Als Streuzentren wirken die PS-Kerne in der PEA-Matrix der Latexfilme. In Transmission wird nur der Lichtverlust in Richtung des Detektors bestimmt. Dagegen wird nicht detektiert, in welche Richtung das Streulicht gesendet wird. Der amorphe Latexfilm (Abb. 4.7b) zeigt Extinktion im kurzwelligen Bereich bis zu einer Kante, deren Wellenlänge von der Partikelgröße abhängt. Der Wendepunkt der Streukante in Abb. 4.7b liegt bei etwa 550 nm. Offenbar wird Licht diffus gestreut. Dadurch kommt das milchige Aussehen des Latexfilms zustande (Abb. 3.6b), wobei sich der breite Extinktionsbereich in einem leichten Gelbstich in Transmission bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu zeigt der gepreßte Film, in dem die PS-Kerne in der PEA-Matrix kristallin geordnet sind, einen deutlichen Streupeak mit einem Maximum bei $I = 555 \text{ nm}$. Dies erklärt

die tiefe gelb-orange Transmissionsfarbe dieses Latexfilms (Abb. 3.7b). Dieser Peak kommt durch gerichtete Rückstreuung des einfallenden Lichts an der (111)-Ebene der fcc-Struktur zustande. Aus seiner Lage lässt sich mit Gl. 4.3 der Netzebenenabstand a_{111} berechnen.

Der effektive Brechungsindex n_{eff} berechnet sich aus dem Volumenmittel der einzelnen Materialkomponenten des Latexfilms (Gl. 4.9; Tab. 4.2):

$$n_{eff} = \sum_i y_i n_i = 1,51 \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Tab. 4.2. Brechungsindices und Volumenanteile der Materialkomponenten in den Latexfilmen.

	PS	PMMA	PEA
Volumenanteil y_i [%]	30	13	57
Brechungsindex n_i ($\lambda = 589$ nm)	1,591	1,488	1,464

Bei senkrechtem Lichteinfall ($\theta = \delta = 90^\circ$) folgt damit aus Gl. 4.3 für den Netzebenenabstand a_{111} :

$$a_{111} = \frac{\lambda_{111}}{2 n_{eff} \sin \theta} = 184 \text{ nm} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Die anderen mit diesem Wert berechneten Gitterparameter sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt.

Tab. 4.3. Gitterparameter, die sich aus der Lage von λ_{111} für die fcc-Struktur des Latexfilms in Abb. 4.7a berechnen, verglichen mit den mit TEM ermittelten (siehe Tab. 3.2).

Methode	d_{Partikel}	$a_0 = \sqrt{2} d_{\text{Partikel}}$	$a_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{Partikel}}$	$a_{220} = \frac{1}{2} d_{\text{Partikel}}$	$a_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}} d_{\text{Partikel}}$
UV-VIS	225 nm	319 nm	184 nm	112 nm	159 nm
TEM	200 nm	283 nm	163 nm	100 nm	141 nm

Diese Werte stimmen mit den Strukturparametern aus den mit TEM ermittelten Film-morphologien gut überein (Tab. 3.2). So wurde mit TEM ein Partikelabstand $d_{\text{Partikel}} = 200$ nm bestimmt. Die Messung der Gitterparameter mit UV-VIS-Spektroskopie ist viel genauer, da schon geringe Größenunterschiede nach Gl. 4.3 zu deutlichen Verschiebungen der Banden-

lage führen. Bei der UV-VIS-Spektroskopie wird über die gesamte Fläche ($0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$) des auftreffenden Lichtstrahls integriert. Damit wird ein sehr großer Bereich berücksichtigt, während mit TEM nur kleine Ausschnitte von mehreren μm^2 betrachtet werden können. Außerdem kommt es durch die Probenpräparation für die TEM beim Herstellen von Ultradünnschnitten leicht zu Verzerrungen, die eine genaue Bestimmung der Strukturparameter erschweren.

Bei senkrechtem Einfall des Lichts in den Latexfilm können die Bandenlagen anderer Netzebenen leicht über Gl. 4.8 mit $d = 90^\circ$ berechnet oder aus Abb. 4.4 abgelesen werden. Für den hier diskutierten Latexfilm sind die zu erwartenden Bandenlagen in Tab. 4.4 zusammengestellt.

Tab. 4.4. Bandenlagen verschiedener Netzebenen im Latexfilm aus Abb. 4.7a bei senkrechtem Lichteinfall.

I_{111}	I_{022}	I_{200}	I_{-111}
555 nm	278 nm	278 nm	185 nm

Von diesen Netzebenen kann in dem überstrichenen Wellenlängenbereich, der von der PS-Absorption unter 325 nm begrenzt wird, kein weiterer Bragg-Reflex erwartet werden. Die Reflektionen sind zu kurzweilig.

Neben der Bandenlage, die die Information der Strukturparameter enthält, spielt auch die Peakgestalt eine große Rolle. Der Bragg-Peak fällt auf der kurzweiligen Seite in Abb. 4.7a nur knapp unter das Niveau des ungeordneten, amorphen Films (Abb. 4.7b).

Beide Filme streuen bei kleinen Wellenlängen stark. Dieser Effekt kommt durch Mehrfachstreuung und durch diffuse Streuung an weniger gut geordneten Teilbereichen des Films zustande. Wie schon die TEM-Aufnahmen zeigten, ist die Ordnung in dem Latexfilm nicht über den gesamten Querschnitt konstant (Abb. 3.16). Bei der UV-VIS-Messung in Transmission wird auch der weniger geordnete Bereich in der Filmmitte voll erfaßt. Das Experiment läßt leider keine Aussage darüber zu, wieweit die diffuse Streuung durch den mittleren Bereich des Latexfilms hervorgerufen wird und wieweit Fehlstellen innerhalb des geordneten Bereichs einen Beitrag leisten^[26, 95, 110, 111].

Die UV-VIS-Spektroskopie in Transmission kann als eine schnelle Methode zum Beurteilen der Qualität der Latexfilme dienen. Je höher der Ordnungsgrad im Latexfilm ist, desto stärker

ausgeprägt ist der Abfall des Bragg-Peaks an der kurzwelligen Seite. Dabei zeigt sich, daß die Latexfilme dieser Arbeit in ihrer Qualität mit kolloidalen Kristallen, die durch etablierte Methoden hergestellt wurden, konkurrieren können. Kolloidale Kristalle, die mit der Methode der kontrollierten Trocknung erhalten wurden, zeigen allerdings eine bessere Probenqualität^[22, 103].

Eine genauere Analyse der Filmstruktur ist durch winkelabhängige Messungen möglich, wozu der Latexfilm im Strahlengang des UV-VIS-Spektrometers um definierte Winkel gedreht wurde (Abb. 4.8).

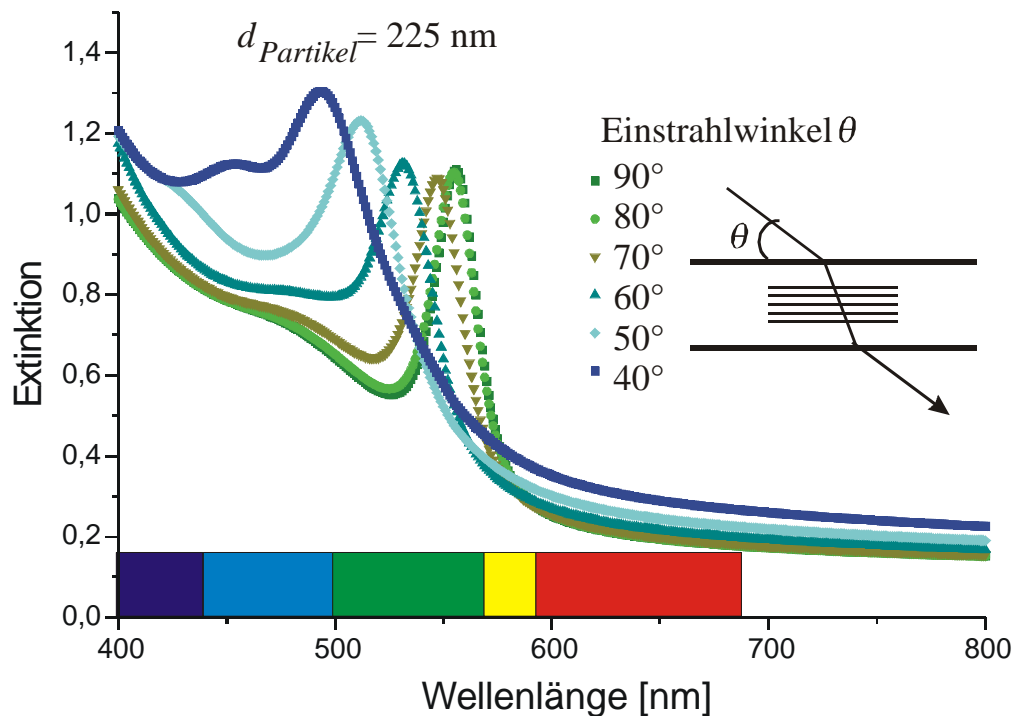


Abb. 4.8. Winkelabhängige Transmissionsspektren des Latexfilms mit $d_{\text{Partikel}} = 225 \text{ nm}$.

Das im Winkel θ eingestrahle Licht wird zunächst an der Oberfläche des Latexfilms nach Gl. 4.1 gebrochen und trifft dann in einem Winkel d auf die (111)-Ebene. Der Gang des Maximums mit dem Winkel q kann mit Gl. 4.1 und Gl. 4.3 berechnet werden. Aus Gl. 4.3 geht hervor, daß I_{111} maximal wird, wenn das Licht senkrecht auf die Netzebene auftrifft. Abb. 4.8 zeigt, daß dies bei senkrechtem Lichteinfall ($q = 90^\circ$) tatsächlich der Fall ist. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen, wonach die (111)-Ebene parallel zur

Filmoberfläche orientiert ist (Abb. 3.9), und somit auch den vorgeschlagenen Mechanismus zur Strukturbildung (Abschnitt 3.3.3).

Aus Gl. 4.3 geht weiter hervor, daß zwischen dem Einstrahlwinkel q und der Verschiebung des Bragg-Reflexes kein linearer Zusammenhang besteht. Erst unter einem Einstrahlwinkel von $q = 70^\circ$ tritt eine deutliche Verschiebung der Transmissionsfarbe auf. Abb. 4.9 zeigt einen Vergleich der nach den Gl. 4.1 und Gl. 4.3 berechneten Peakmaxima mit den experimentell aus Abb. 4.8 ermittelten Werten.

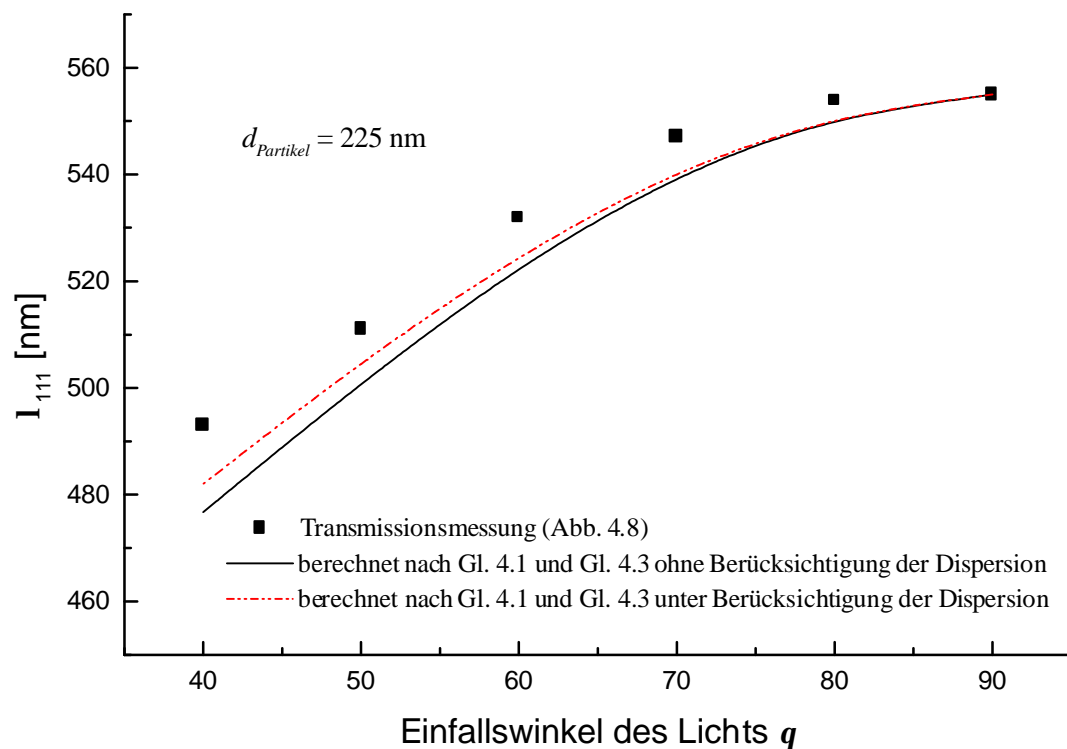


Abb. 4.9. Vergleich zwischen berechneten (Gl. 4.1 und Gl. 4.3) und in Transmission gemessenen Werten (Abb. 4.8) für den Bragg-Reflex an der (111)-Ebene eines Latexfilms mit einem Partikelabstand $d_{\text{Partikel}} = 225 \text{ nm}$ bei verschiedenen Einfallswinkeln q des Lichts.

Der Berechnung wurde die Gitterkonstante $a_{111} = 184 \text{ nm}$ zugrunde gelegt, die aus der Transmissionsmessung bei senkrechtem Lichteinfall erhalten wurde. Der Vergleich zeigt, daß die Winkelabhängigkeit der Transmissionsfarbe im wesentlichen richtig durch die Bragg-Gleichung (Gl. 4.3) wiedergegeben wird. Allerdings liegen die gemessenen Werte stets bei höheren Wellenlängen als die berechneten. In Gl. 4.9 und Tab. 4.2 ist zunächst der Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) verwendet worden.

Dadurch entsteht ein systematischer Fehler, da die Dispersion - also die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex - nicht beachtet wurde. Diese kann mit folgender Gleichung, die für PS gilt, annähernd berücksichtigt werden:

$$n = n_D + f_q(I) \quad (\text{Gl. 4.11})$$

mit:

$$f_q(I) = -0,0254 + \frac{7850}{I^2} + \frac{324 \cdot 10^6}{I^4} \quad (\text{für Polystyrol}^{[112]}) \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Damit errechnet sich die rot-gestrichelte Linie in Abb. 4.9, die den experimentellen Werten etwas näherkommt. Allerdings bleibt eine signifikante Abweichung.

Bei einem Einstrahlwinkel von $q = 40^\circ$ sind nach Gl. 4.8 und Abb. 4.4 auch Streubeiträge der (200)-Ebene im untersuchten Wellenlängenbereich zu erwarten, z. B. nach Abb. 4.4 bei einer Wellenlänge von $I_{200} = 438 \text{ nm}$ in Transmission. Tatsächlich zeigt Abb. 4.8 bei einem Drehwinkel von 40° ein zusätzliches Nebenmaximum bei $I = 450 \text{ nm}$, das der Streuung an der (200)-Ebene zugeordnet werden kann.

4.3 Reflektionsmessungen

Das an der (111)-Ebene gestreute Licht wird gerichtet reflektiert. An einer amorphen Struktur wird das Licht dagegen diffus gestreut. Wegen der Orientierung der (111)-Ebene parallel zur Filmoberfläche gilt die Regel Ausfallswinkel $q_R = \text{Einfallswinkel } q$ (genauer: $q_R = 180^\circ - q$), so daß es leicht mit einer Reflektionsmessung in einer $q - 2q$ -Anordnung detektiert werden kann. q_R wird auch Glanzwinkel genannt. Der Strahlengang ist in Abb. 4.2 schematisch skizziert. Die Probe wird um q gegen den Lichtstrahl gedreht und der Detektor um $2q$.

Abb. 4.10 zeigt winkelabhängige Reflektionsspektren des Latexfilms. Die Messungen wurden bei der Firma Merck KGaA (Darmstadt) durchgeführt.

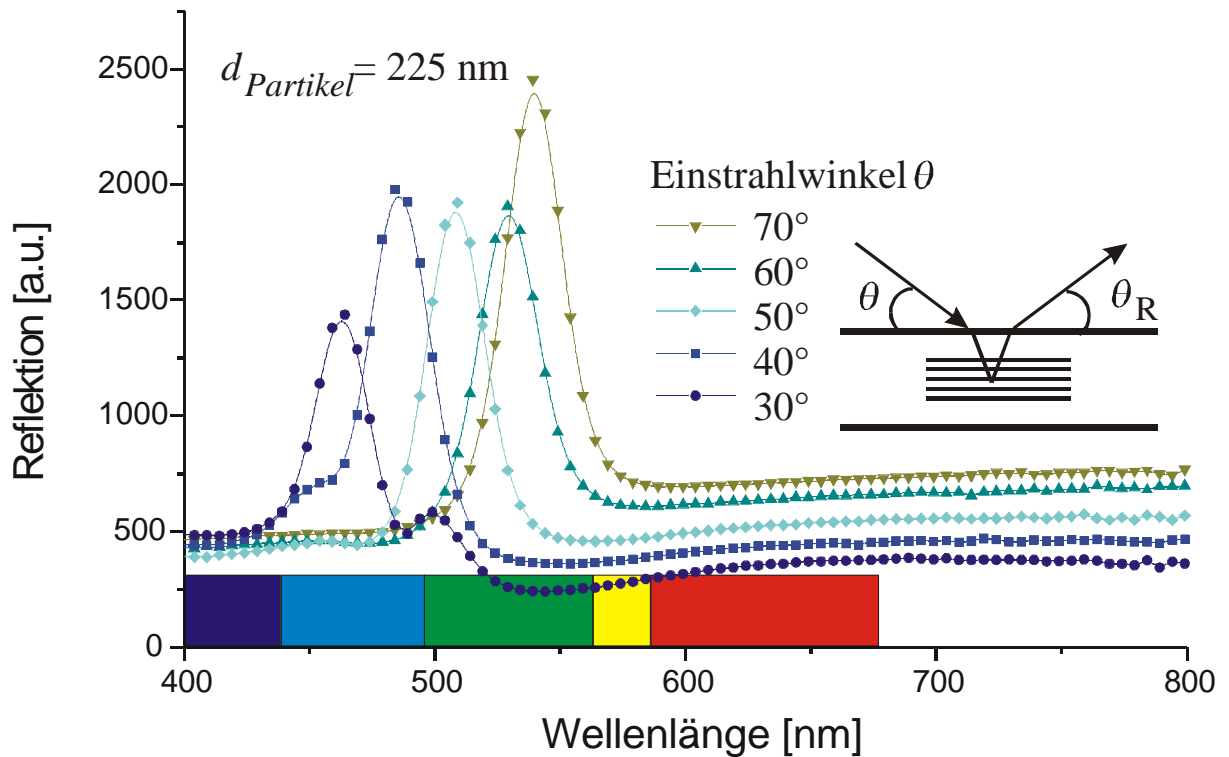


Abb. 4.10. Winkelabhängige Reflektionsspektren des Latexfilms mit $d_{\text{Partikel}} = 225 \text{ nm}$.

Die Bandenlagen der Bragg-Reflektion an der (111)-Ebene stimmen sehr gut den Peakmaxima aus den Transmissionsmessungen überein. Die Peakform ist aber anders. Bei der Transmissionsmessung wird der gesamte Lichtverlust durch Streuung erfaßt, der sich aus der gerichteten Rückstreuung an der kolloidal-kristallinen Struktur und an diffus gestreuten Anteilen durch ungeordnetere Bereiche oder Fehlstellen zusammensetzt. In der Reflektionsmessung wird dagegen das diffus gestreute Licht nur zu einem geringen Anteil erfaßt, weil der Detektor nur in einer speziellen Position, im Glanzwinkel, mißt. Es ist noch ungeklärt, wie weit bei der Reflektionsmessung der Lichtstrahl in die Probe eindringt und mit welchem Anteil die ungeordnete Filmmitte daher zu dem Spektrum beiträgt (s. Abb. 3.16).

Während die Intensität des Bragg-Peaks bei der Transmissionsmessung mit sinkendem Einstrahlwinkel ansteigt, fällt sie bei der Reflektionsmessung. Dabei ist zu beachten, daß in Transmission die Schichtdicke des durchstrahlten Materials mit fallendem Einstrahlwinkel zunimmt, während dies bei der Reflektionsmessung wegen der begrenzten Eindringtiefe nicht der Fall ist. Entsprechende Schichtdickenkorrekturen konnten die Intensitätseffekte aber nicht hinreichend erklären.

Reflektionserscheinungen werden bei dem Latexfilm in Abb. 4.10 ausschließlich durch die (111)-Ebene hervorgerufen, da die anderen Netzebenen zu kurzweilig reflektieren oder ihr Reflektionslicht in den Film aussenden. Im nächsten Kapitel wird ein Film vorgestellt, der sichtbare Reflektionserscheinungen der (022)-Ebene zeigt.

4.4 Deformation des Kristallgitters durch Dehnung

Da die Latexfilme aus harten Kernen bestehen, die in eine elastomere Matrix eingebettet sind, ähneln sie thermoplastisch-elastomeren Materialien (Abb. 4.11).

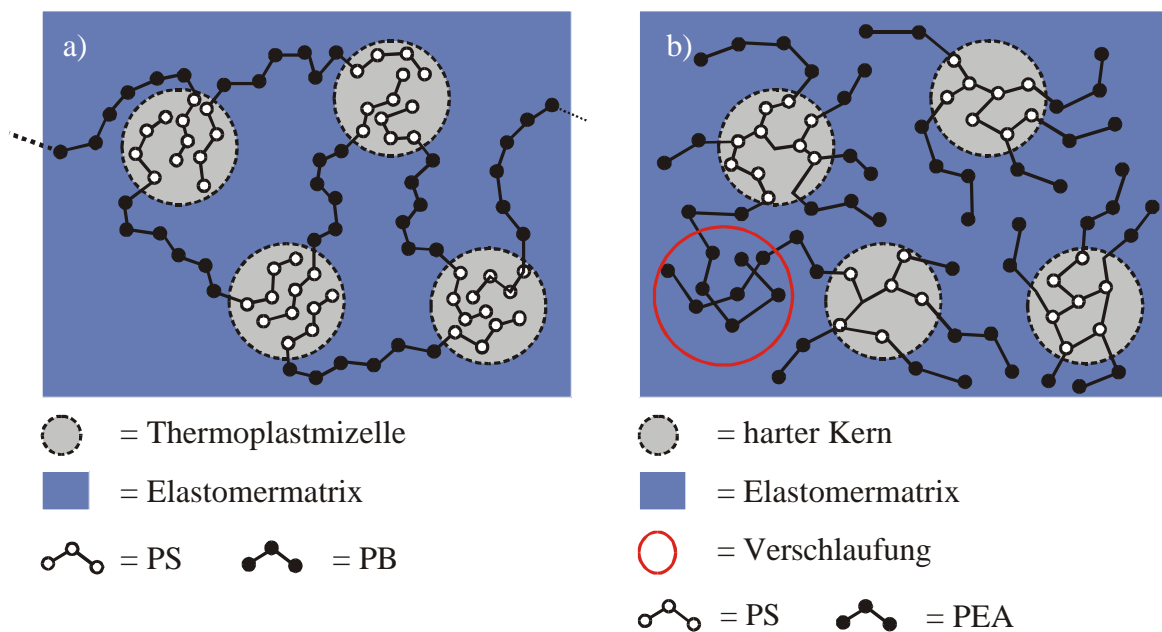


Abb. 4.11. Strukturelle Verwandtschaft zwischen (a) einem thermoplastischen Elastomeren auf der Basis eines SBS-Dreiblockcopolymeren und (b) einem Latexfilm aus hart-weichen-Kern-Mantel-Partikeln (Kreis: Schlaufe zwischen Mantelketten).

Thermoplastische Elastomere werden als Gummimaterialien verwendet, die sich dadurch auszeichnen, daß sie in Schmelzprozessen verarbeitet werden können^[113].

In Styrol-Butadien-Styrol Dreiblockcopolymeren SBS (Abb. 4.11a) bildet sich eine elastomere Matrix der Butadienmittelblöcke, in der die Styrolendblöcke aufgrund der Unverträglichkeit der beiden Polymeren thermoplastische Mizellen bilden. Da sich die Styrolendblöcke einer SBS-Kette überwiegend in unterschiedlichen Domänen befinden, sind die Styrolmizellen durch die Polybutadienblöcke miteinander verbunden. Sie stellen somit

physikalische Vernetzungspunkte dar. Beim Aufheizen kommt es zum Schmelzen der thermoplastischen Domänen, die sich bei anschließendem Abkühlen erneut bilden.

In dem Kern-Mantel-Latexfilm (Abb. 4.11b) sind die harten Kerne ähnlich verteilt, aber nicht durch Elastomerketten miteinander verbunden. Deshalb kommt ein elastischer Effekt nur zustande, wenn ausreichendes Verschlaufen der Elastomerketten verhindert, daß diese aneinander abgleiten. Dies wird bei den Latexfilmen durch das hohe Molekulargewicht der Elastomerketten erreicht. Daher kann der Latexfilm bei kleinen Auslenkungen reversibel gedehnt werden. Dabei verändert sich auch die Kristallstruktur, was sich in einer Farbänderung bemerkbar macht^[114-116]. Um diesen Effekt zu messen, wurde ein 1 mm dicker Film gepreßt, der unter kontrollierter Dehnung in Transmission untersucht wurde (Abb. 4.12).

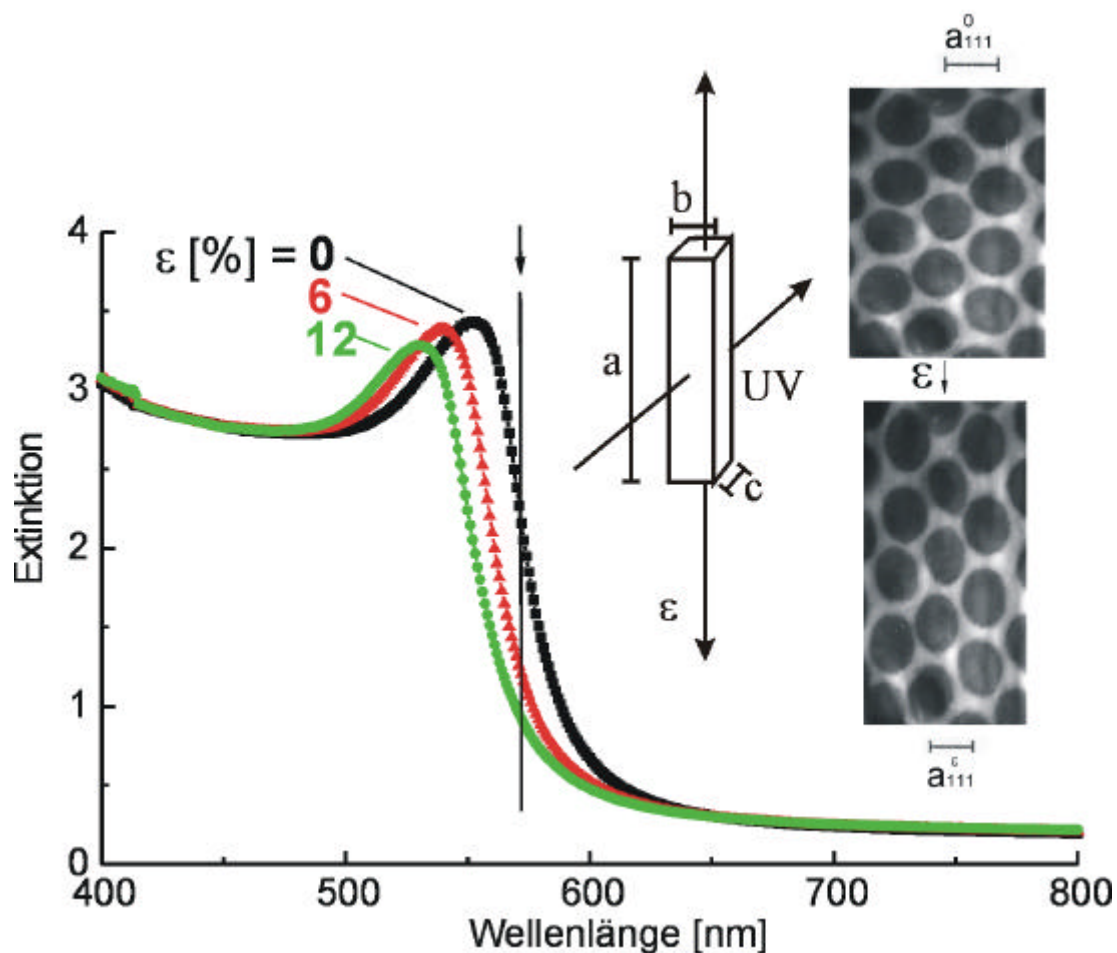


Abb. 4.12. Transmissionsspektrum eines 1 mm dicken Latexfilms unter definierter Dehnung. Pfeil im Spektrum: hell-dunkel-Wechsel durch Dehnung. Die Querkontraktion des Netzebenenabstandes von a_{111}^0 zu a_{111}^ϵ wird durch die TEM-Aufnahme veranschaulicht (wobei das untere Bild aus dem oberen durch Bildverzerrung erzeugt wurde, da eine TEM-Aufnahme unter definierter Dehnung nicht möglich ist).

Der Latexfilm wurde mit der in Abb. 4.6 skizzierten Apparatur durch eine definierte Drehung des Schraubgewindes, das vorher geeicht wurde, gedehnt. Für die Messung wurde ein besonders dicker Film gepreßt, um eine ausreichende mechanische Stabilität für die Dehnung während der UV-Messung zu erhalten. Abb. 4.12 zeigt entsprechend einen weniger deutlich ausgeprägten Extinktions-Peak, was für eine geringere Ordnung dieses dicken Films spricht. Dennoch ist die Bandenlage eindeutig, und der Film zeigte eine starke Transmissions- und Reflektionsfarbe. Durch die Längsdehnung verschiebt sich die Streubande zu kürzeren Wellenlängen, was sich in einem Farbwechsel von grün nach blau in Reflektion und von rot nach gelb-orange in Transmission äußert. Durch die Querkontraktion wird der Netzebenenabstand a_{111} der (111)-Ebene verkleinert. Deshalb muß es, wie in Abb. 4.12 erkennbar, zu einer Wellenlängenverschiebung zu kürzeren Wellenlängen kommen. Der Einfluß der Querkontraktion läßt sich mit Gl. 4.13 berechnen, wenn man annimmt, daß das Gitter die makroskopische Verformung übernimmt (affine Deformation):

$$I_e = \frac{I_{e=0}}{1 + \epsilon / 2} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Die Verschiebung in Abb. 4.12 entspricht dem tatsächlich. Hieraus ergeben sich interessante Anwendungsmöglichkeiten der Latexfilme als Sensormaterialien zur optischen oder visuellen Bestimmung von Spannungszuständen oder Druckdifferenzen. Bei der in Abb. 4.12 durch einen Pfeil markierten Wellenlänge schaltet die Transmission bei Dehnung und Entspannung zwischen dunkel ($\epsilon = 0$) und hell ($\epsilon > 0$).

5 Variationsmöglichkeiten des Systems

5.1 Änderung der Partikelgröße und der Netzebenenabstände

Die Netzebenenabstände des fcc-Gitters der Latexfilme sind direkt mit dem Abstand der PS-Kerne in der elastomeren Matrix korreliert (Kap. 3). Daher kann über die Partikelgröße der Netzebenenabstand eingestellt werden. Dieser bestimmt nach dem Bragg-Gesetz die Bandenlage des Streupeaks, so daß die Reflektions- und Transmissionsfarbe von Latexfilmen im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich und darüber hinaus variiert werden kann.

Die in Abschnitt 2.2 beschriebene Synthese erlaubt die gezielte Variation der Partikelgröße. Diese wird durch die Anzahl $N_{Partikel}$ der PS-Keimpartikeln in der Startphase der Emulsionspolymerisation und der Menge an zugegebenem Monomeren festgelegt (Abb. 2.1). Da Styrol ein hydrophobes Monomeres ist, kann der Startmechanismus nach Harkins angenommen werden (Abschnitt 2.1.1), wonach gilt:

$$N_{Partikel} \propto [\text{Emulgator}]^{\frac{3}{5}} [\text{Initiator}]^{\frac{2}{5}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Diese Beziehung kann nicht quantitativ auf die komplexen Verhältnisse dieser speziellen Emulsionspolymerisation angewandt werden, aber sie gibt die zwei wesentlichen Steuerungsmöglichkeiten für die Partikelgröße an. Erhöhen der Initiator- oder der Emulgatorkonzentration während der Startphase bewirkt bei konstanter Monomermenge eine Verkleinerung der Partikeln, da so die Anzahl von Keimpartikeln vergrößert wird. Da die Initiatorkonzentration auch das Molekulargewicht der Polymeren beeinflußt, wurde die Größensteuerung durch Variation der Emulgatorkonzentration gewählt.

Die Analyse der Partikelgröße wurde bei der Firma Polymer Laboratories mit der Methode der kapillarhydrodynamischen Fraktionierung (khdF) durchgeführt. Die Partikeln werden durch das laminare Strömungsprofil in einer Kapillare nach der Größe getrennt. Das Trennungsprinzip ist in Abb 5.1 veranschaulicht.

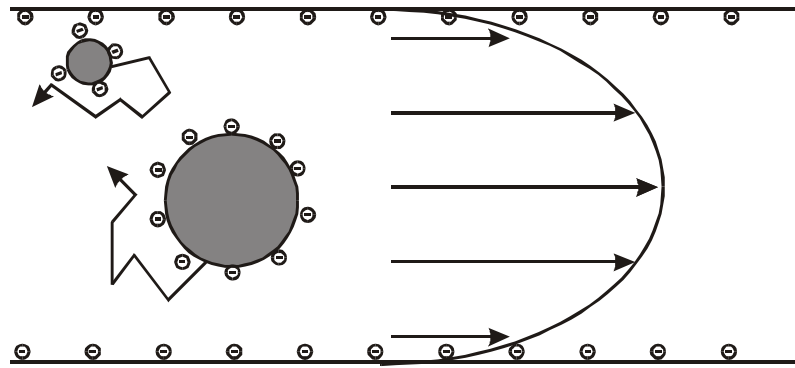


Abb. 5.1. Trennungsprinzip der kapillarhydrodynamischen Fraktionierung (khdF).

Eine verdünnte Latexdispersion wird durch die Kapillare gepumpt, deren Durchmesser den Partikeldurchmesser D kaum übertrifft. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so gewählt, daß sich ein laminares Strömungsprofil in der Kapillare bildet. Die Brownsche Bewegung der Partikeln sorgt für eine ungerichtete Diffusion, wobei sich kleinere Partikeln der Kapillarwand stärker nähern können als größere Partikel. Axial werden die kleineren Partikeln deshalb langsamer durch die Kapillare befördert. Entscheidend für die Elutionszeit ist das hydrodynamische Volumen der Partikeln. Um Ladungseffekte zwischen den Kapillarwänden und den Partikeln zu vermeiden, wird der Dispersion ein Emulgator zugesetzt, der die Kapillarwand und die Partikeloberfläche gleichsinnig auflädt^[43, 46]. Anstelle von Kapillaren werden in der Praxis Schüttungen monodisperser Partikeln verwendet, die wesentlich größer sind als die Partikeln der zu untersuchenden Latexdispersionen. Hier bildet sich in dem Zwickelvolumen zwischen den Partikeln der Schüttung ein kapillarähnliches Strömungsprofil des Eluenten. Hinter der Säule befindet sich ein UV-Detektor, der durch Trübungsmessung die Partikelkonzentration bestimmt. Das Gerät wird mit Partikeln bekannter Größe geeicht.

Die Methode hat den Vorteil, daß neben der mittleren Partikelgröße auch die Größenverteilung bestimmt wird. Die Größenverteilung von zwei repräsentativen Proben ist in Abb. 5.2 gezeigt.

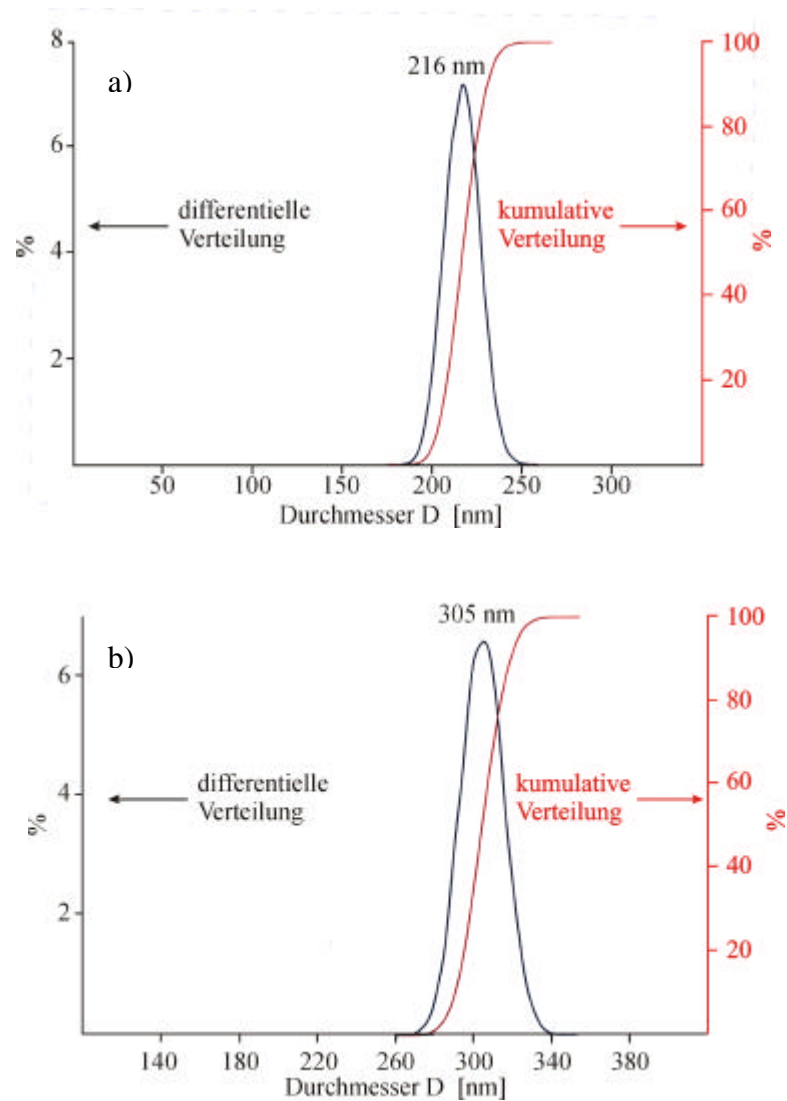


Abb. 5.2. Partikelgrößenverteilung zweier repräsentativer Proben nach kapillarhydrodynamischer Fraktionierung; (a) mittlerer Partikeldurchmesser $\bar{D} = 216$ nm; (b) mittlerer Partikeldurchmesser $\bar{D} = 305$ nm.

Die Auswertung der Diagramme sowie die Emulgatorkonzentration (mmol SDS/ V_{Vorlage}) des jeweiligen Polymerisationsansatzes sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt.

Tab. 5.1. Zusammenhang zwischen Emulgatorkonzentration und Verteilung der Partikeldurchmesser.

Emulgatorkonzentration [mmol SDS / ℓ_{Vorlage}]	mittlerer Partikeldurchmesser \bar{D} [nm]	Standardabweichung s [%]
2	216	4,6
1,84	251	5,2
1,67	280	4,6
1,5	305	3,6

Die Ergebnisse zeigen, daß in Latexdispersionen über die Emulgatorkonzentration in der Vorlage tatsächlich eine Größensteuerung der resultierenden Partikeln erreicht werden kann. Die Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten und reproduziert werden, da auch andere Faktoren wie die Temperatur der Vorlage oder die Qualität der Initiatorcharge Einfluß auf die Partikelgröße haben. Durch diese Faktoren wird die Anzahl der während der Startphase aktiven Radikale ebenfalls beeinflusst. Bei mehrfachem Wiederholen der Ansätze kann es zu Schwankungen von bis zu 10 nm in der Partikelgröße kommen, entsprechend 30 nm in der reflektierten Wellenlänge. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfordert viel Routine in der Durchführung des Experiments. Eine Automatisierung des Startschrittes wäre von Vorteil und scheint bei der Umsetzung in die industrielle Praxis möglich.

Die Standardabweichung σ ist definiert als:

$$s [\%] = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{N_{\text{Partikel}}} (D - \bar{D})^2}{N_{\text{Partikel}}}}}{\bar{D}} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

\bar{D} = mittlerer Partikeldurchmesser

Wie Tab. 5.1 zeigt, lag die Standardabweichung s der Partikeldurchmesser zumeist bei oder unter 5%. Dieser Wert sollte bei Latices für kolloidale Kristalle generell nicht überschritten werden. Durch die semikontinuierliche Reaktionsführung und die starke Vernetzung der Kernpartikeln konnte diese enge Größenverteilung direkt erreicht werden, so daß eine aufwendige Größenfraktionierung im Anschluß an die Synthese nicht erforderlich war.

Verschiedene Latexdispersionen wurden hergestellt und entsprechend dem in Kap. 3 beschriebenen Verfahren zu Filmen weiterverarbeitet. In Tab. 5.2 sind Latexfilme, die bei senkrechtem Lichteinfall abhängig von der Partikelgröße unterschiedliche Reflektionsfarben zeigten, zusammengestellt.

Tab. 5.2. Reflektionsfarbe von Latexfilmen unterschiedlicher Partikelgröße bei senkrechtem Lichteinfall.

Partikeldurchmesser \bar{D} [nm]	216	251	280	305
Reflektionsfarbe	blau	grün	gelb	rot

Die Filme werden im folgenden entsprechend dieser Reflektionsfarbe als blau, grün, gelb oder rot bezeichnet. In Transmission erscheint die jeweilige Komplementärfarbe.

Die Filme wurden zunächst mit TEM charakterisiert (Abb. 5.3).

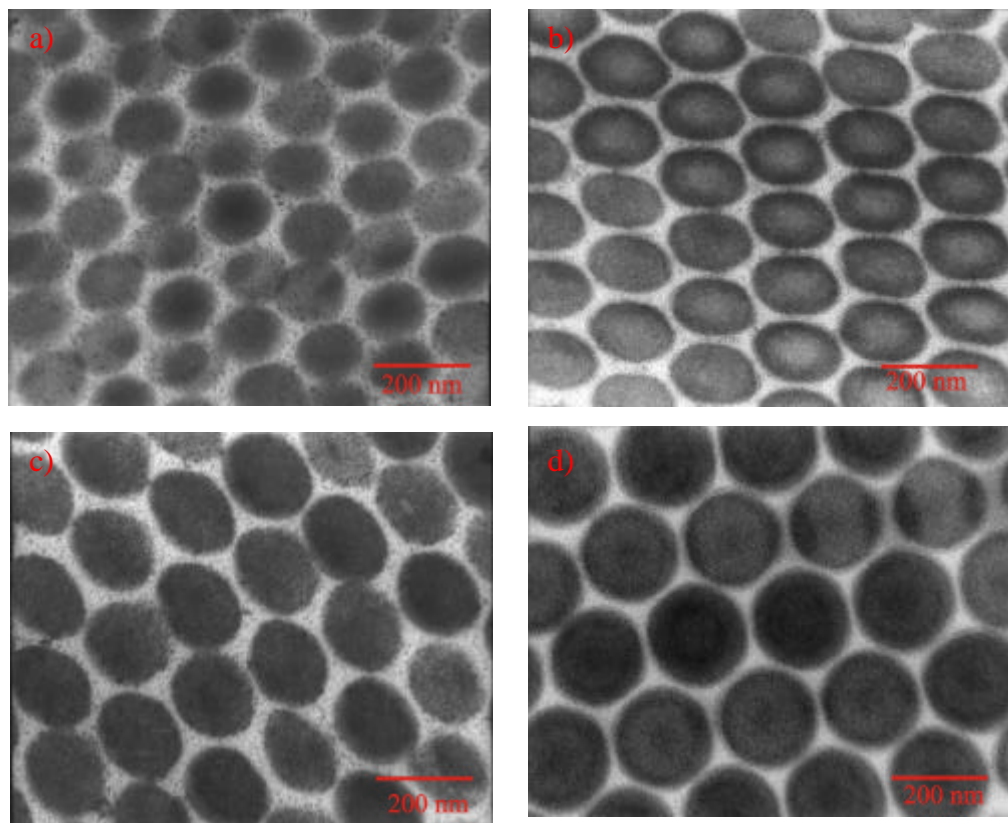


Abb. 5.3. Filmmorphologien von Latexfilmen unterschiedlicher Partikelgröße. (a) blau; (b) grün; (c) gelb; (d) rot.

Die Partikel- und Netzebenenabstände nehmen in den Latexfilmen mit der Partikelgröße zu. Alle Aufnahmen zeigen Verzerrungen der Kugelform, die beim Herstellen von Ultradünnschnitten entstehen^[46, 58, 80]. Die aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelabstände, aus denen die Gitterkonstanten berechnet werden können, sind in Tab. 5.3 zusammengestellt. Die Abstände wurden in Abb. 5.3 jeweils in verschiedenen Richtungen gemessen und anschließend gemittelt, um den Effekt der Verzerrungen zu minimieren.

Tab. 5.3. Partikelabstände d_{partikel} und Kantenlänge der Elementarzelle des fcc-Gitters a_0 von Latexfilmen unterschiedlicher Reflektionsfarbe nach TEM.

Reflektionsfarbe	blau	grün	gelb	rot
d_{Partikel} [nm]	160	200	218	230
Kantenlänge der Elementarzelle a_0 [nm]	226	269	308	325

Die mit TEM ermittelten Abstände der Kernpartikeln können mit den Gesamtdurchmessern der Partikeln verglichen werden, die mit khdf gemessen wurden. Dabei ist zu beachten, daß die beiden Größen nicht gleich sind. Durch Deformation der Elastomerschale beim Füllen des Zwickelvolumens kommt es im fcc-Kristall zu einer Kontraktion der Kernabstände. Deshalb unterscheidet sich der Partikeldurchmesser D geringfügig vom Partikelabstand d_{Partikel} im Latexfilm, was in Abb. 5.4 schematisch dargestellt wird.

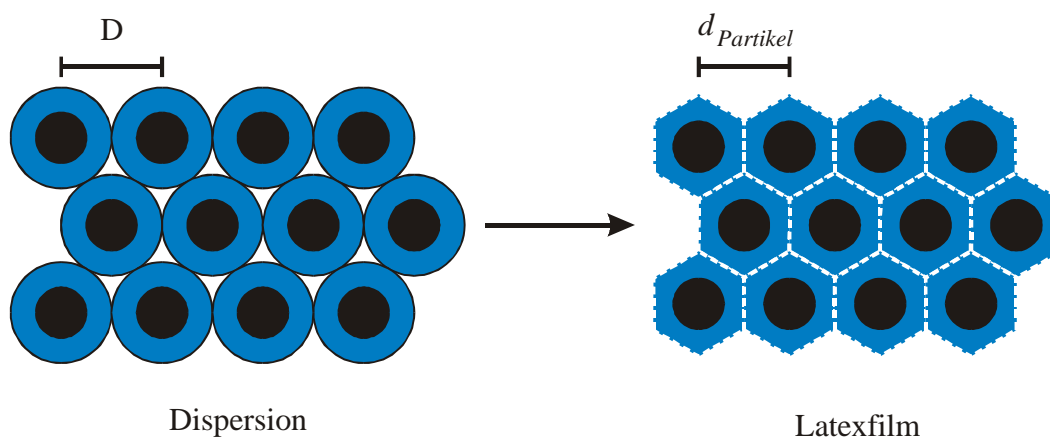


Abb. 5.4. Kontraktion der Kernabstände bei der Filmbildung aus der Latexdispersion.

Da die Elementarzelle der fcc-Struktur 4 Partikeln enthält, gilt:

$$a_0^3 = \frac{2}{3} p D^3 \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Weiterhin gilt mit $a_0 = \sqrt{2} d_{\text{Partikel}}$ für den Partikelabstand im Film:

$$d_{\text{Partikel}} = D \sqrt[3]{\frac{p}{3\sqrt{2}}} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Somit läßt sich aus dem Gesamtdurchmesser \bar{D} der Partikeln, der durch khdf bestimmt wurde, der Partikelabstand d_{Partikel} im Latexfilm berechnen. Einen Vergleich mit den TEM-Messungen zeigt Tab. 5.4.

Tab. 5.4. Vergleich der Kernabstände d_{Partikel} in Latexfilmen nach TEM und khdf.

Reflektionsfarbe	blau	grün	gelb	rot
d_{Partikel} TEM	160	200	218	230
d_{Partikel} khdf	195	227	253	275

Die khdf-Werte für die Partikelabstände sind generell größer. Möglicherweise ist das hydrodynamische Volumen, das mit der khdf gemessen wird, durch eine Hydrathülle um die Partikeln vergrößert. Außerdem kann die relativ hydrophile PEA-Schale der Partikeln in der Dispersion leicht mit Wasser gequollen sein, wodurch sich der Durchmesser vergrößert.

Die Ordnung in den Latexfilmen wurde durch Übersichtsaufnahmen von Schnitten senkrecht zur Filmoberfläche charakterisiert (Abb. 5.5).

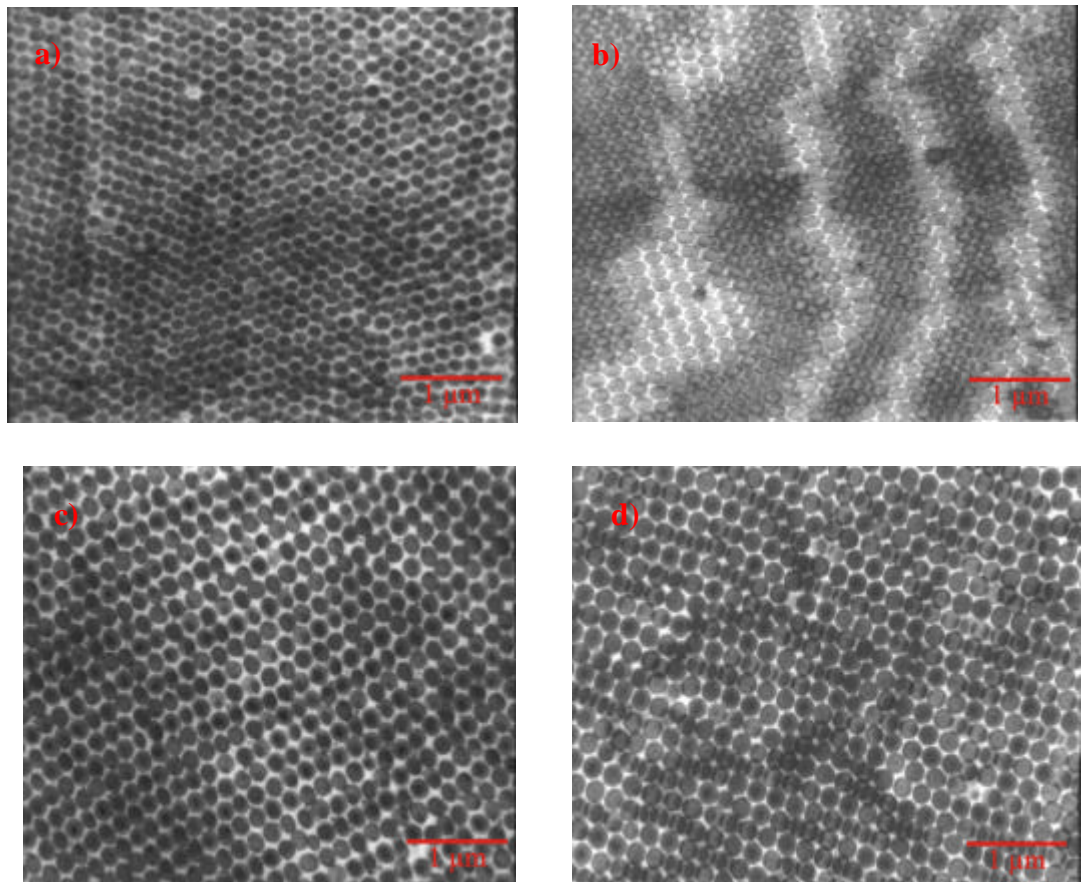


Abb. 5.5. *Ordnung in der Tiefe der Latexfilme (Schnitttrichtung senkrecht zur Filmoberfläche; vergleiche Abb. 3.14a); (a) blau; (b) grün; (c) gelb; (d) rot.*

In jedem Fall ist die Ordnung in die Tiefe der Latexfilme zufriedenstellend. In Abb. 5.5b ist eine Terrassenbildung zu beobachten, da hier der Schnitt nicht genau die Netzebenenrichtung traf (siehe auch Abb. 3.13).

Die optischen Eigenschaften der Latexfilme wurden, wie in Kap. 4 beschrieben, mit UV-VIS-Spektroskopie untersucht. Mit zunehmendem Partikelabstand d_{Partikel} im Latexfilm verschiebt sich die Streubande der (111)-Ebene zu höheren Wellenlängen (Abb. 5.6).

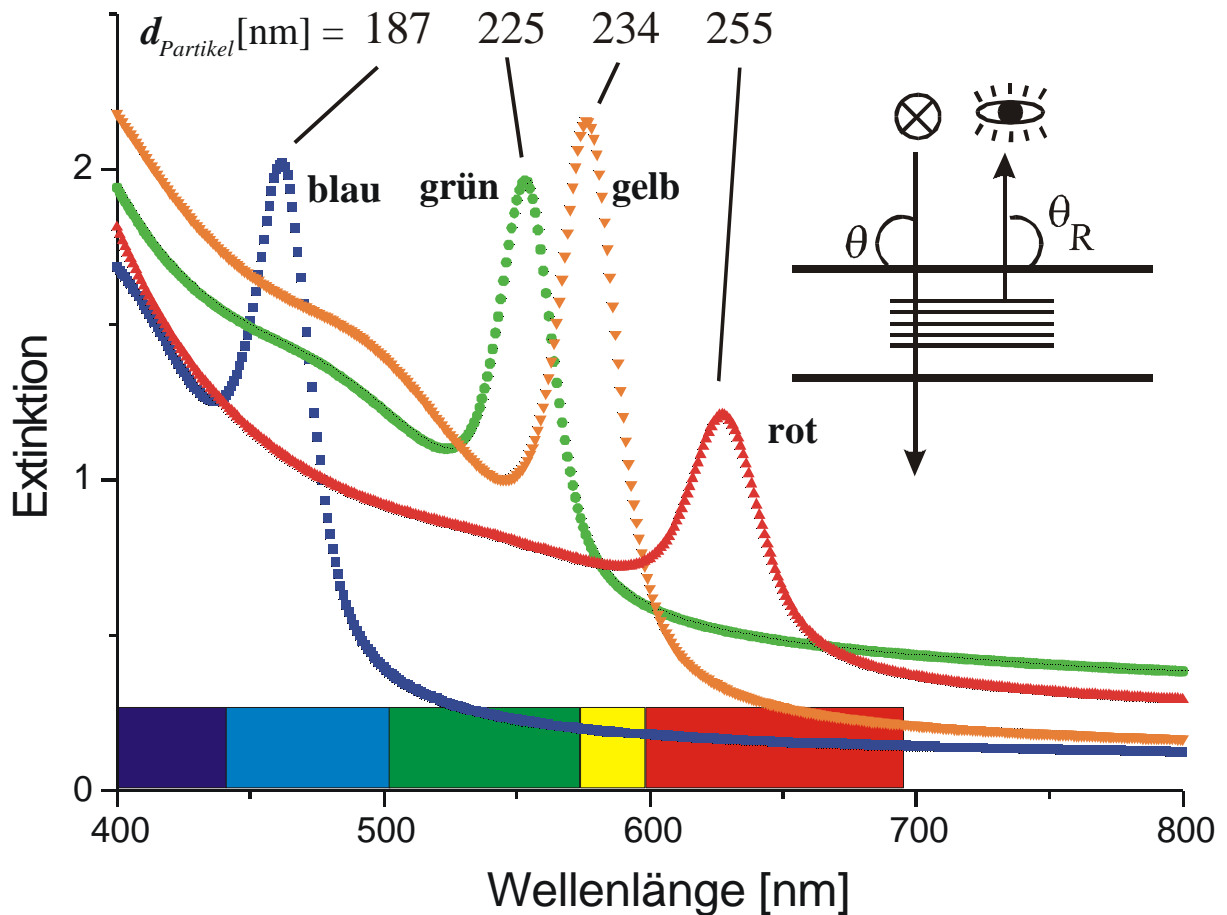


Abb. 5.6. Transmissionsspektren von Latexfilmen verschiedener Partikelgröße (Tab. 5.1) bei senkrechtem Lichteinfall. Die Partikelabstände d_{Partikel} ergeben sich aus

$$\text{dem Peakmaximum nach Gl. 4.3 mit } d_{\text{Partikel}} = \sqrt{\frac{3}{2}} a_{111}.$$

Die Streubanden stimmen mit den Farbphänomenen überein: Der blaue Latexfilm mit seinem Peakmaximum bei 460 nm erscheint in Transmission gelb, der grüne Latexfilm (555 nm) rot, der gelbe Latexfilm (575 nm) ist in Transmission ebenfalls noch rot und der rote Latexfilm (625 nm) erscheint grün. Die Farbigkeit der Latexfilme kann also im gesamten sichtbaren Spektralbereich eingestellt werden. Die Peakintensität war auch bei konstanter Filmdicke nicht immer gleich. Unter Berücksichtigung weiterer Latexfilme war insgesamt eine fallende Tendenz mit steigendem Netzebenenabstand zu beobachten. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß bei größerem Netzebenenabstand trotz konstanter Filmdicke eine geringere Anzahl von streuaktiven Netzebenen geordnet vorliegt.

Wie in Kap. 4 dargestellt, können mit Gl. 4.3 und Tab. 3.1 aus der Bandenlage I_{111} die Gitterparameter der fcc-Struktur berechnet werden. Das Ergebnis für die vier Latexfilme ist in Tab. 5.5 zusammengestellt.

Tab. 5.5. Gitterparameter für verschiedenfarbige Latexfilme aus den Transmissionspektren (Abb. 5.6).

I_{111} [nm]	d_{Partikel} [nm]	$a_0 = \sqrt{2} d_{\text{Partikel}}$ [nm]	$a_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{Partikel}}$ [nm]	$a_{220} = \frac{1}{2} d_{\text{Partikel}}$ [nm]	$a_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}} d_{\text{Partikel}}$ [nm]
460 (blau)	187	264	153	94	132
555 (grün)	225	318	184	113	159
575 (gelb)	234	331	191	117	165
625 (rot)	255	361	208	128	180

Der mit der UV-VIS-Spektroskopie ermittelte Partikelabstand d_{Partikel} der Kerne im Latexfilm liegt zwischen dem durch khdf- und TEM ermittelten (Tab. 5.4).

Zum gezielten Einstellen einer bestimmten Reflektionsfarbe ist der Zusammenhang zwischen Emulgatorkonzentration in der Vorlage und dem Maximum der Streubanden wichtig, der in Abb. 5.7 dargestellt wird (siehe auch Tab 5.1).

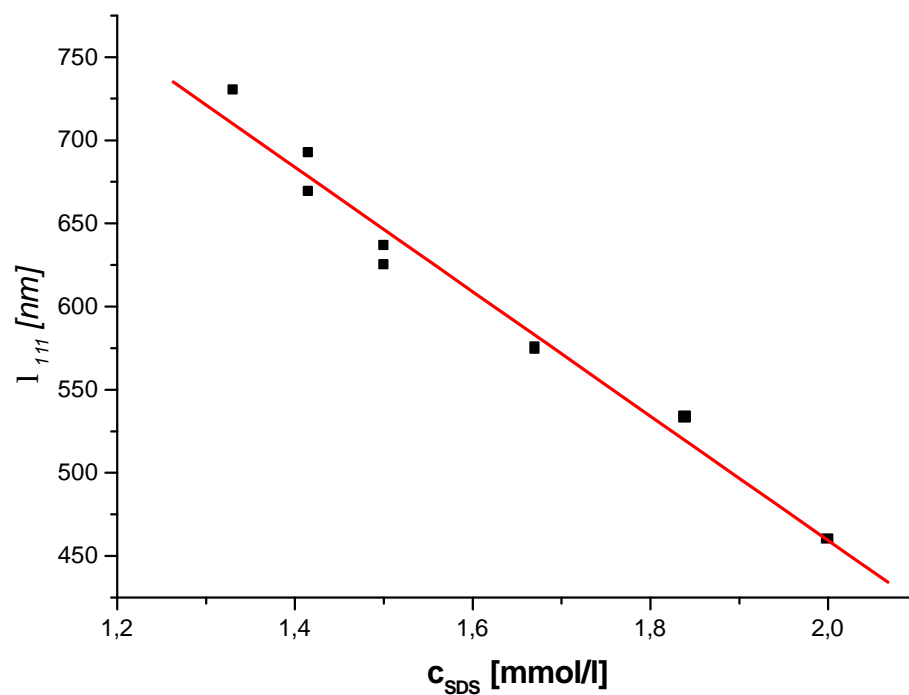


Abb. 5.7. Zusammenhang zwischen der Emulgatorkonzentration c_{SDS} in der Vorlage und der Peakwellenlänge I_{111} der Streubande.

Über die Emulgatorkonzentration in der Vorlage kann daher eine bestimmte Reflektionsfarbe gezielt eingestellt werden. Das ist im Hinblick auf eine technologische Umsetzung des Verfahrens (siehe Kap. 6) sehr wichtig.

Alle Latexfilme zeigen winkelabhängiges Farbverhalten, wie es für den grünen Latexfilm in Abb. 4.8 schon demonstriert wurde. Der für das Auge signifikanteste Farbwechsel findet bei dem roten Latexfilm statt (Abb. 5.8), bei dem unter Drehung nahezu das gesamte Farbspektrum durchlaufen wird.

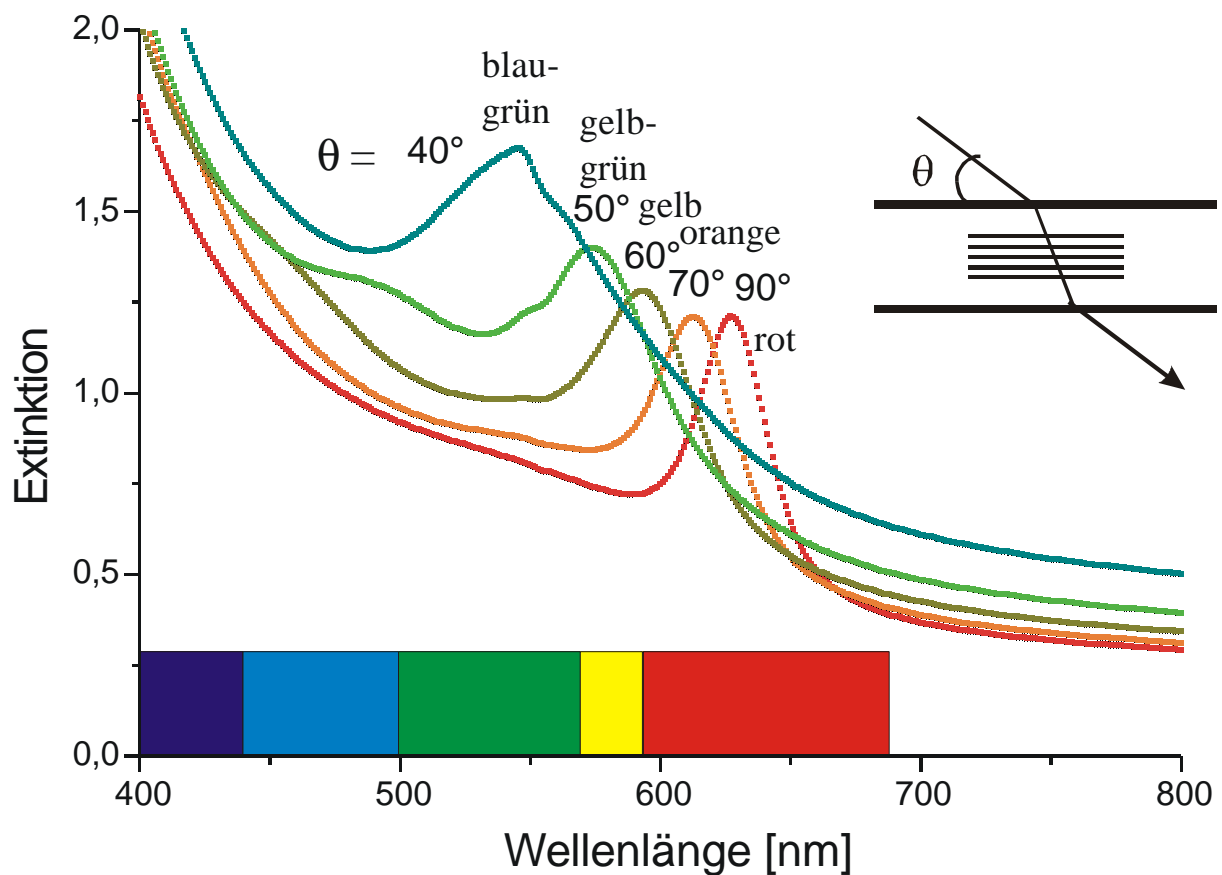


Abb. 5.8. Winkelabhängige Transmissionsspektren des roten Latexfilms mit $d_{\text{Partikel}} = 255 \text{ nm}$.

Bei diesem Latexfilm wechselt die Reflektionsfarbe von rot über gelb nach grün. In der Transmission tritt jeweils die Komplementärfarbe auf. Dieser Farbwechsel ist sehr auffällig. Der grüne Latexfilm wechselt dagegen in Reflektion nur von grün nach blau (Abb. 4.9 und 4.11), wobei der grüne Spektralbereich sehr breit ist, so daß der Farbwechsel nicht so stark vom Betrachter wahrgenommen wird. Der blaue Latexfilm zeigt für das Auge keine signifikante Winkelabhängigkeit mehr, da die Reflektionsfarbe lediglich zwischen blau und

violett wechselt. Der gelbe Latexfilm ist insofern interessant, als der gelbe Spektralbereich sehr schmal ist. Er wechselt schon bei kleinen Winkeländerungen von gelb auf grün. Interessant ist, daß er auch schon bei kleinen Dehnungen auf grün umschaltet, weshalb er sich gut als Sensormaterial (Abschnitt 4.4) eignet.

5.2 Reflektionen an den Ebenen vom (220)-Typ

Durch ausreichendes Vergrößern der Partikeln kann die Reflektion an der (111)-Ebene in den infraroten Wellenlängenbereich verschoben werden. Dann rückt die Reflektion der Ebenen vom (220)-Typ in den sichtbaren Wellenlängenbereich (Abb. 4.4). Die Analyse der (220)-Reflektion ist von besonderem Wert, weil sie Informationen zum Kristallgefüge im Latexfilm enthält:

Die bisherige Analyse der (111)-Reflektion führte nur zu dem Ergebnis, daß das fcc-Gitter in den Filmen überall so aufgestellt ist, daß die (111)-Ebene parallel zur Filmoberfläche liegt. Das kann bedeuten, daß der ganze Film einen Einkristall bildet, es kann aber auch heißen, daß er aus vielen Kristalldomänen besteht, deren Gitter in zwei Dimensionen willkürlich gegeneinander verdreht sind. Die Reflektion an der schräg liegenden (220)-Ebene ist geeignet, diese Frage zu klären.

Um die Reflektion an den (220)-Ebenen in den sichtbaren Bereich zu heben, mußten die Latexpartikeln wesentlich vergrößert werden. Dies führte zu Schwierigkeiten bei der Synthese, weshalb die Ausgangsrezeptur modifiziert werden mußte. Zum einen trat als Konkurrenz zur angestrebten Bildung von Kern-Mantel-Schale-Partikeln bei der Synthese der elastomeren Außenschale Sekundärnukleation auf. Hierdurch wurden neue, sehr viel kleinere Partikeln aus reinem PEA gebildet, die die Kristallisation beim Preßvorgang störten. Die Sekundärnukleation wird durch die Hydrophilie des Ethylacrylats und die damit verbundene Neigung zur homogenen Teilchenbildung (siehe Abschnitt 2.1) begünstigt. Daher wurde bei den großen Partikeln die PEA-Elastomerphase durch ein Copolymeres aus 50 Gew.-proz. PEA und 50 Gew.-proz. des hydrophoberen Polybutylacrylats (PBA) ersetzt. Hierdurch konnte die Sekundärnukleation unterbunden werden.

Ein weiteres Problem war die Stabilität der Dispersion während der Synthese größerer Partikeln. Die elektrostatische Abstoßung der Partikeln durch den auf der Oberfläche adsorbierten Emulgator SDS reicht bei den größeren Partikeln nicht mehr aus, um eine Agglomeration der Partikeln und damit ein unkontrolliertes Ausfallen schon während der Synthese zu verhindern. Daher wurde die Elastomerphase zusätzlich mit 1 Gew.-proz.

Acrylsäure (AA) copolymerisiert. Die Acrylsäuregruppen, die zum Teil dissoziiert und daher ionisch vorliegen, sorgen für eine verstärkte Abstoßung der Partikeloberflächen während des Wachstums, so daß die Dispersionen stabil blieben. Die resultierende Partikelarchitektur der besonders großen Partikeln ist in Abb. 5.9 skizziert.

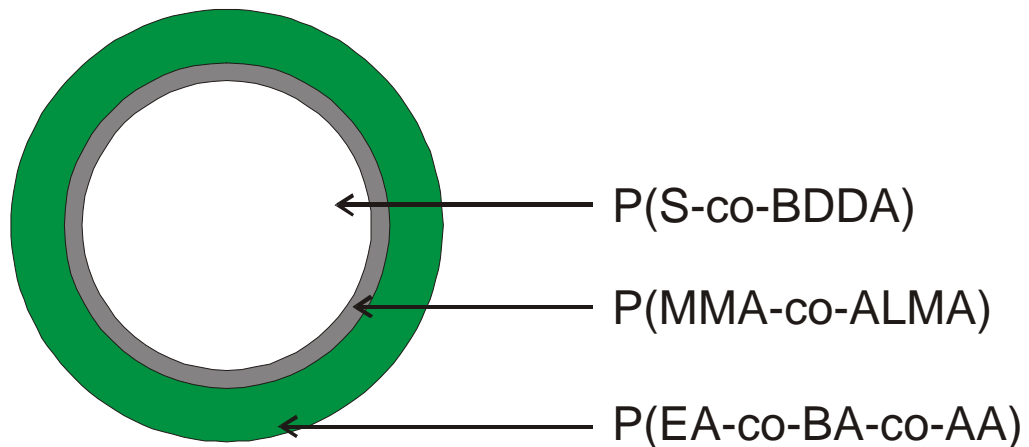


Abb. 5.9. Partikelarchitektur der besonders großen Kern-Mantel-Schale-Partikeln.

Die Dispersionen wurden wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben weiterverarbeitet und dann zu Filmen verpreßt. Ein repräsentativer Latexfilm wird im folgenden hinsichtlich der Reflektion an den (220)-Ebenen diskutiert. Dieser zeigt bei flachem Einstrahlwinkel des Lichts eine Rückreflektion bestimmter Wellenlängen in einem ebenfalls flachen Winkel, sofern sich die Lichtquelle und der Betrachter auf der gleichen Seite befinden (Abb. 5.10).

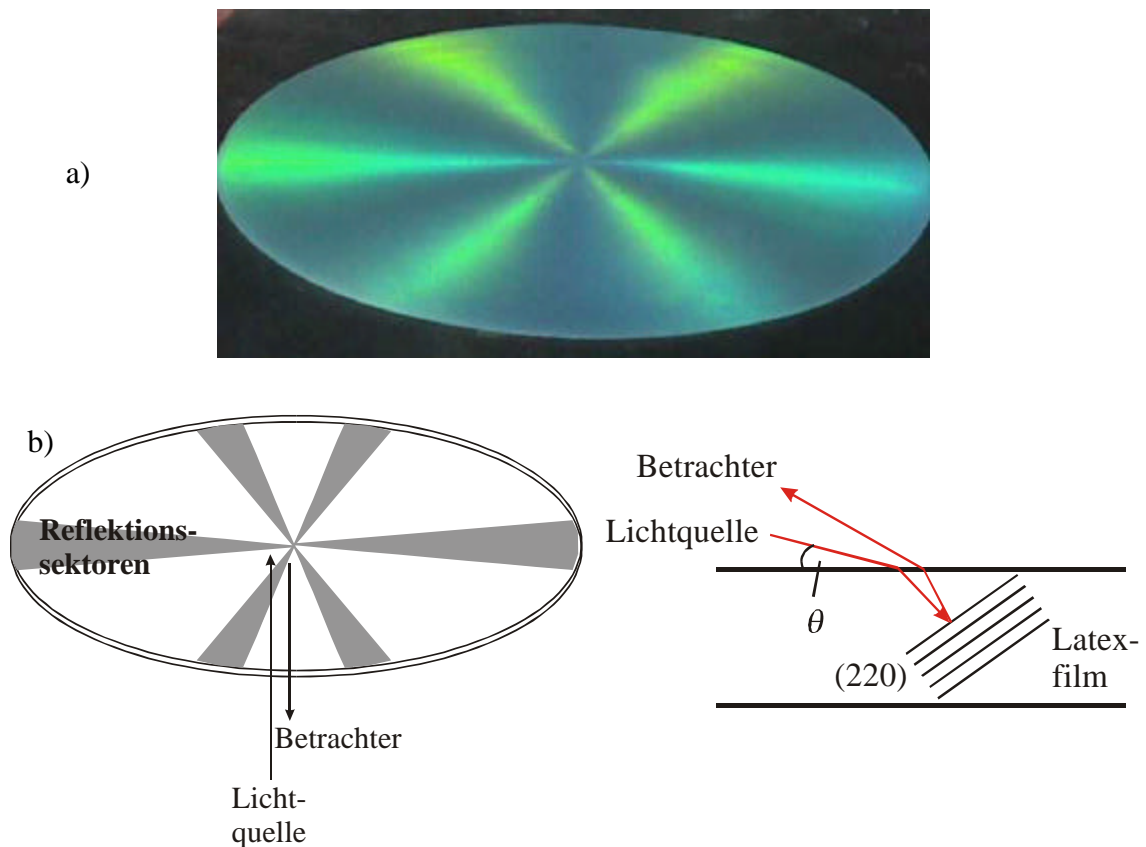


Abb. 5.10. Reflektionserscheinungen durch Streuung an der (220)-Ebene bei flachem Einfallswinkel des Lichts: (a) optisches Erscheinungsbild der Reflektion; (b) Schema der geometrischen Anordnung zur Beobachtung der Reflektion.

Die durch Streuung an den (220)-Ebenen hervorgerufenen Reflektionen unterscheiden sich sowohl in der Richtung als auch in der räumlichen Verteilung der Lichtintensität von der Reflektion an der (111)-Ebene (Abb. 3.7). Sie erscheinen nicht homogen über den gesamten Latexfilm, sondern zeigen eine sechsstrahlige Symmetrie (Abb. 5.10a). Diese Effekte erklären sich aus der schrägen Lage der (220)-Ebenen im Latexfilm und der Orientierung der Kristalle im Latexfilm^[90]. Der prinzipielle Strahlengang des Lichts bei einer Reflektion an der (022)-Ebene wurde in Abb. 4.5 skizziert. Sie sagt zwei der beobachteten Phänomene voraus. Zum einen werden die Reflektionserscheinungen in Abb. 5.10a nur bei flachen Einstrahlwinkeln des Lichts beobachtet. Zum anderen reflektiert der Latexfilm wegen der Schräglage der (022)-Ebene in Richtung der Lichtquelle, während die (111)-Ebene stets in die gegenüberliegende Richtung reflektiert.

Es bleibt zu klären, warum die Reflektionen der (220)-Ebenen in Abb. 5.10a nur in 6 Sektoren zu sehen sind. Wie Abb. 5.11 andeutet, können die Ebenen vom (220)-Typ bei waagerechter Lage der (111)-Ebene Orientierungen annehmen, die auf einem Konus liegen.

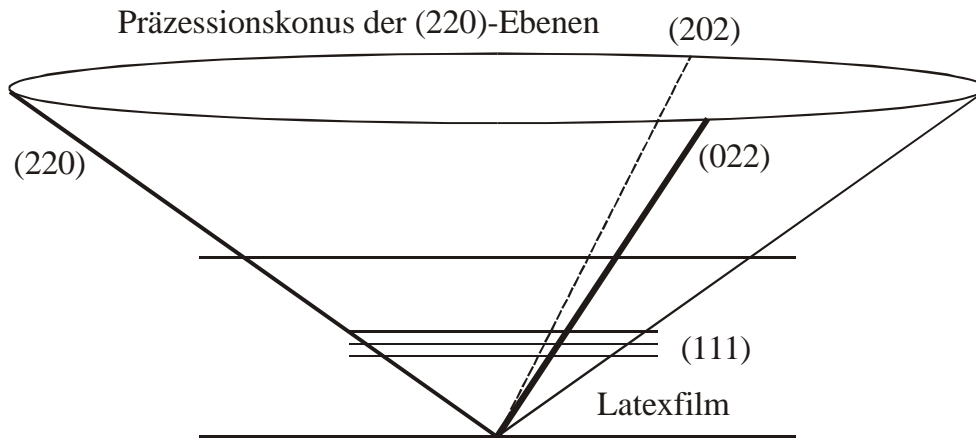


Abb. 5.11. Orientierungsmöglichkeiten der drei Ebenen vom (220)-Typ: (220), (202), (022).

In einem multikristallinen Opalfilm ohne Orientierung wären die fcc-Kristallite isotrop ausgerichtet, und die (220)-Ebene wäre in statistischer Weise über den gesamten Konus verteilt. Bei einer solchen, in der Flächendimension multikristallinen Orientierung würde die (220)-Ebene über die gesamte Fläche des Latexfilms homogene Reflektionserscheinungen zeigen. Abb. 5.10 zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist. Während der Filmherstellung durch uniaxiales Pressen der Polymerschmelze kommt es offenbar durch die radiale Fließrichtung der Polymerschmelze zu einer zusätzlichen Orientierung des fcc-Gitters auch in der Flächendimension, so daß der Film nur in bestimmten Sektoren reflektiert. Die reflektierenden Sektoren sind hexagonal angeordnet und laufen im Filmzentrum zusammen. Hier befindet sich am Anfang das Rohmaterial, das durch das uniaxiale Pressen dann in alle Richtungen gleichmäßig auseinanderfließt, wobei das Gitter sich offenbar radialsymmetrisch orientiert. Daraus sollte man schließen dürfen, daß jeder radiale Sektor im Film der Abb. 5.10 in sich einkristallin ist. Tatsächlich trifft das auch beinahe zu. Es gibt nur eine Komplikation:

Bei einer in Fließrichtung einkristallinen Materialstruktur wäre in Abb. 5.10 eine radiale, dreistrahlig Symmetrie der reflektierenden Zonen zu erwarten, da im fcc-Gitter, wie in Abb. 5.11 dargestellt, drei Netzebenen vom (220)-Typ existieren, die um jeweils 120° gegeneinander verdreht sind. Tatsächlich wird aber eine sechsstrahlige Symmetrie beobachtet.

Um diese Symmetrie zu erklären, muß die Ausrichtung des fcc-Gitters im Film genauer betrachtet werden. Die Orientierung des Gitters läßt sich durch zwei Parameter festlegen:

Lage der (111)-Ebene:

In Abb. 5.12 sind Sechsecke aus Punkten angedeutet, die eine Schicht der (111)-Ebene beschreiben. Diese Ebene liegt parallel zur Filmoberfläche.

Orientierung des fcc-Gitters:

Die Ausrichtung der Sechsecke beschreibt die lokale Orientierung des Gitters. Abb. 5.12a: Die Sechsecke sind an verschiedenen Stellen willkürlich verschieden angeordnet. Der Film ist also multikristallin und besteht aus lokalen Kristalldomänen, die alle Orientierungen annehmen, so daß alle schrägen Netzebenen auf einem Richtungskonus wie in Abb. 5.11 liegen.

Abb. 5.12b: Alle Sechsecke sind so ausgerichtet, daß eine der dichtest besetzten Linien der (111)-Ebene radial nach außen weist. Dies entspricht der schon angesprochenen Struktur, bei der jeder radiale Sektor in sich einen Einkristall bildet. Sechs Sektoren sind angedeutet, in denen immer eine dichtest besetzte Linie (rot oder lila) waagerecht liegt. Dieser Effekt sorgt, wie im folgenden dargelegt wird, für die Sechsstrahlsymmetrie in Abb. 5.10.

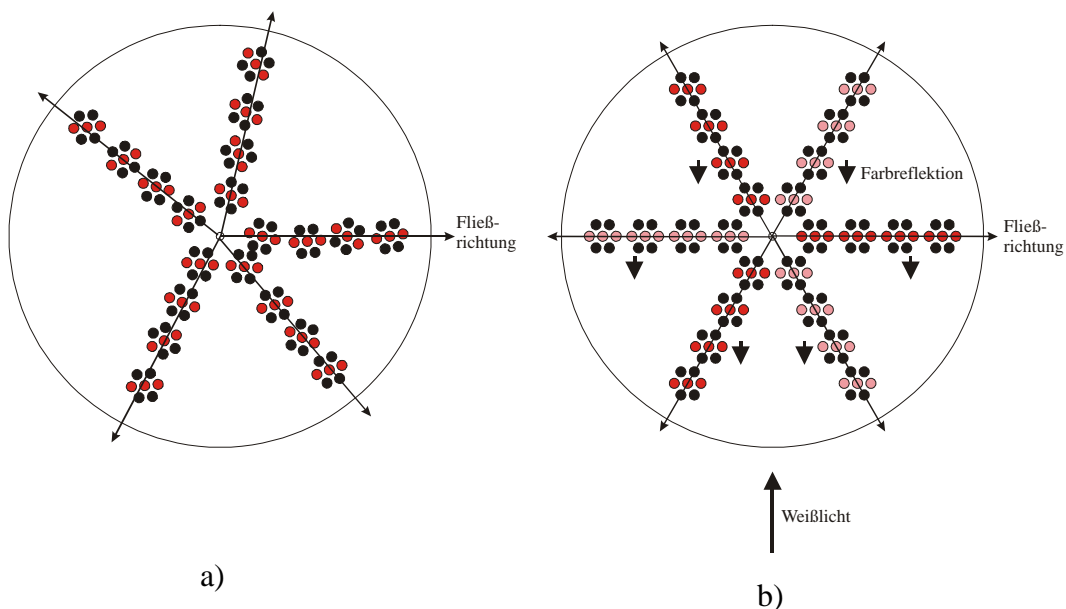


Abb. 5.12. Orientierung des fcc-Gitters in einem Latexfilm, von oben gesehen:
Die Gruppen aus je sechs Punkten deuten eine Schicht der (111)-Ebene an,
die in beiden Bildern in der Filmebene liegt; (a) multikristalline
Anordnung, (b) radial einkristalline Anordnung.

In Abb. 5.12b wird also ein sektorweise einkristalliner Film beschrieben, allerdings mit einer, wenn auch geringfügigen Einschränkung, die in der einfachen Abb. 5.12b nicht dargestellt werden kann: Die Schichtabfolge in der (111)-Ebene des fcc-Gitters kann lokal von ABC auf ACB wechseln. Dieser Effekt wird als Zwillingsbildung bezeichnet.

Zum Darstellen der Zwillingsbildung braucht man mindestens zwei Schichten der (111)-Ebene. Wie in Abb. 5.13 skizziert, kann die zweite Schicht (hellgrau) auf zwei spiegelbildliche Weisen unter die erste (dunkelgrau) gelegt werden. Die beiden Anordnungen entsprechen der AB-Folge der ABC-Ordnung beziehungsweise der AC-Folge der ACB-Anordnung.

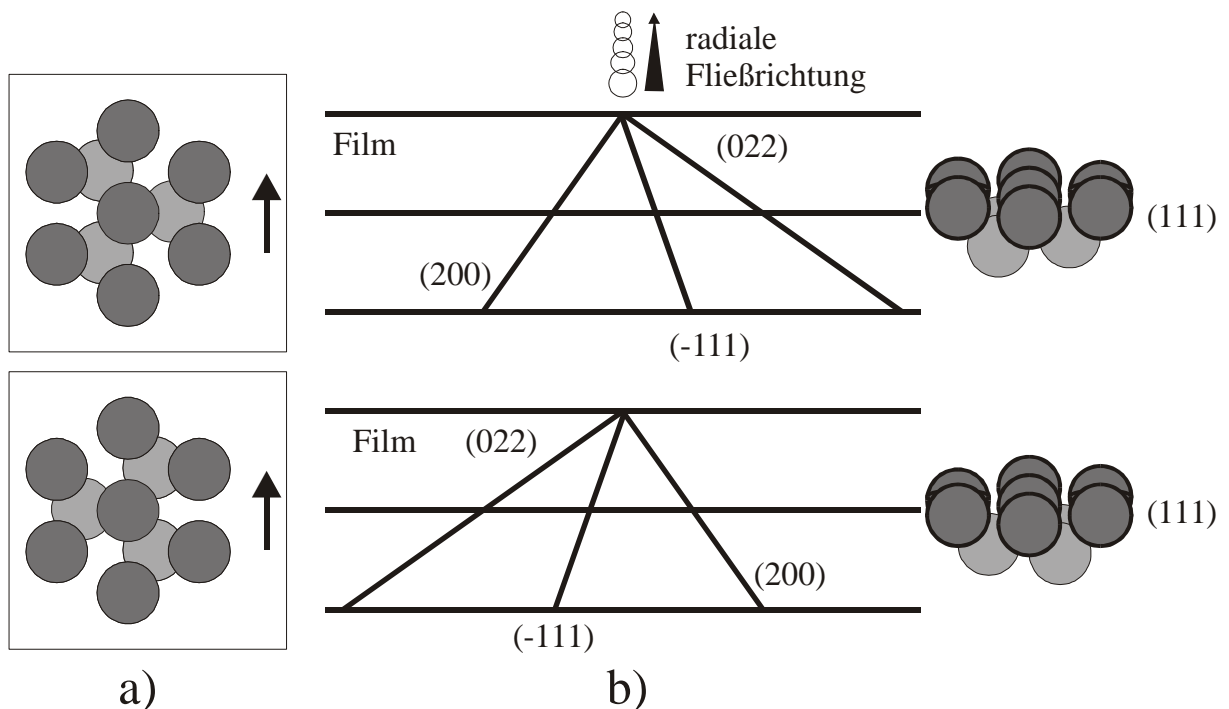


Abb. 5.13. Zwillingsbildung des fcc-Gitters: (a) Aufsicht auf den Film, Schichtfolgen AB (aus der ABC-Anordnung, oben) und AC (aus der ACB-Anordnung, unten), (b) Sicht in der Filmebene vom Zentrum radial nach außen: hkl-Ebenen auf Kante, oben bei ABC-Anordnung, unten bei ACB-Anordnung.

Schaut man vom Zentrum eines Films radial nach außen (Pfeilrichtung in Abb. 5.13), sieht man nicht nur auf die Kante der (111)-Ebene, sondern auch auf die Kanten der (022)-, der (200)- und (-111)-Ebene. Diese Schrägebenen erscheinen wegen der Zwillingsbildung jeweils zweimal als Spiegelbilder.

Wenn in Abb. 5.12b in Pfeilrichtung Weißlicht in flachem Winkel auf den Film fällt, reflektieren die Ebenen des (220)-Typs in sechsstrahliger Symmetrie, weil diese Ebenen durch die waagerechten, farbig markierten Punkte laufen. Die Punkte werden durch rot und lila unterschieden, um anzudeuten, daß jeder der beiden Zwillinge des Kristalls drei Reflektionsrichtungen beisteuert, in denen die Ebenen (220), (202) und (022) in Reflektionsposition liegen. Das Muster in Abb. 5.12b entspricht genau dem Reflektionsmuster des Lichts in Abb. 5.10.

In der multikristallinen Anordnung der Abb. 5.12a, die sich beim Pressen offenbar nie einstellt, gäbe es diese Reflektionen an Ebenen des (220)-Typs auch. Sie wären aber wegen der isotropen Orientierungsverteilung nicht auf sechs Strahlen konzentriert, sondern auf dem ganzen Film gleich stark und deshalb viel blasser.

Zusammenfassend ist also festzuhalten, daß das radiale Fließen der Latexschmelze während des Preßvorgangs zu radialer Einkristallbildung führt, wobei Zwillingsbildung auftritt. Dies ist als Fortschritt gegenüber anderen Herstellungsverfahren für kolloidale Kristalle zu werten: Die Methode des Schmelzepressens ist nicht nur schnell und auf große Flächen anwendbar, sie liefert auch großflächige Monodomänen gleicher Kristallorientierung.

Bei Herstellungsprozessen, die keinen radialen Fluß hervorrufen, sondern einen Fluß in nur eine Richtung erzeugen - zum Beispiel bei der Extrusion oder beim Walzen - ist damit zu rechnen, daß tatsächlich die ganze Probe die Ordnung eines Einkristalls annimmt.

Die Gitterkonstanten des in Abb. 5.10 gezeigten Latexfilms sind in Tab. 5.6 zusammengefaßt.

Tab. 5.6. Gitterkonstanten des Latexfilms zum Untersuchen der Reflektion an der (220)-Ebene.

$I_{111} (90^\circ)$ [nm]	d_{Partikel} [nm]	$a_0 = \sqrt{2} d_{\text{Partikel}}$ [nm]	$a_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{Partikel}}$ [nm]	$a_{220} = \frac{1}{2} d_{\text{Partikel}}$ [nm]	$a_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}} d_{\text{Partikel}}$ [nm]
870 (IR)	353	499	289	177	250

Der für die Reflektion im Sichtbaren interessante Gitterabstand ist $a_{220} = 177$ nm.

Die Messungen der Reflektionsrichtung und –wellenlänge wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Merck KGaA (Darmstadt) durchgeführt. Es wurde ein UV-VIS-Reflektionsspektrometer verwendet, bei dem die Probe und der Detektor unabhängig voneinander gedreht werden können. Die Geometrie des Experiments ist in Abb. 5.14 skizziert.

Die Probe wurde in flachem Einstrahlwinkel von $q = 15^\circ$ zum Lichtstrahl positioniert. Anschließend wurde der Detektorwinkel in 10° -Schritten variiert, um die Richtung des reflektierten Lichts zu bestimmen. Der erwartete Strahlengang bei dieser Anordnung für die Reflektion an der (022)-Ebene ist in Abb. 5.14 dargestellt.

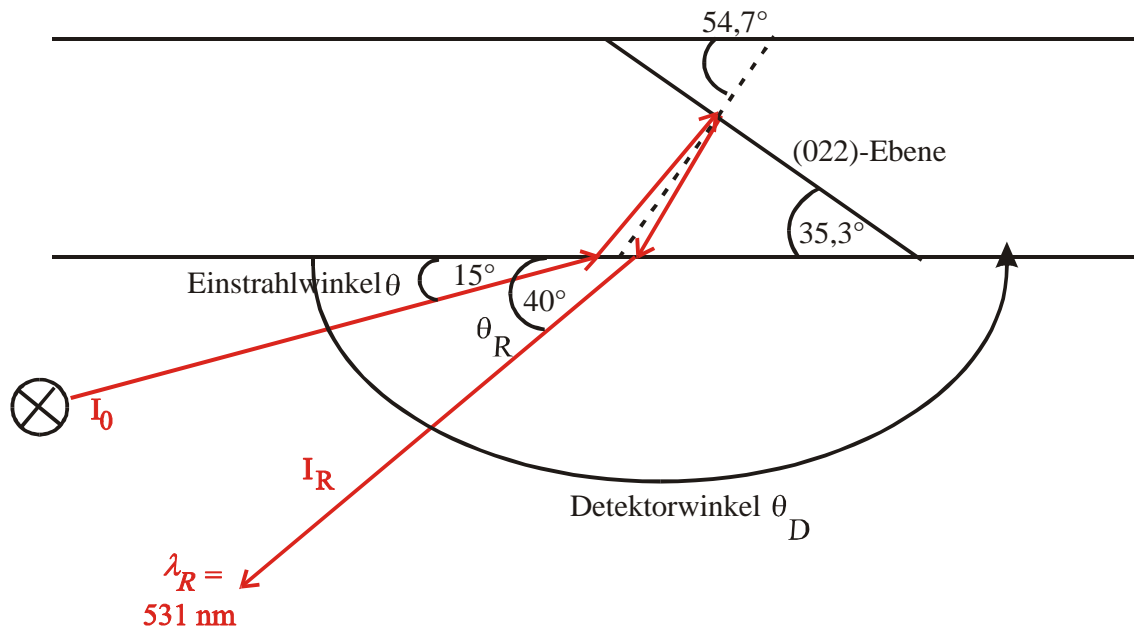


Abb. 5.14. Strahlengang für die Reflexion an der (022)-Ebene, berechnet nach Gl. 4.1 und Gl. 4.8 für $q = 15^\circ$ Einstrahlwinkel.

Reflektionslicht der (022)-Ebene war also mit $\lambda_R = 531 \text{ nm}$ Wellenlänge bei einem Winkel von $q_R = 40^\circ$ zu erwarten. Da das Gitter verzerrt vorliegen kann, konnte aber nicht sicher damit gerechnet werden, daß das Reflektionslicht genau bei diesem Winkel erscheint. Deshalb wurde der Winkelraum abgetastet.

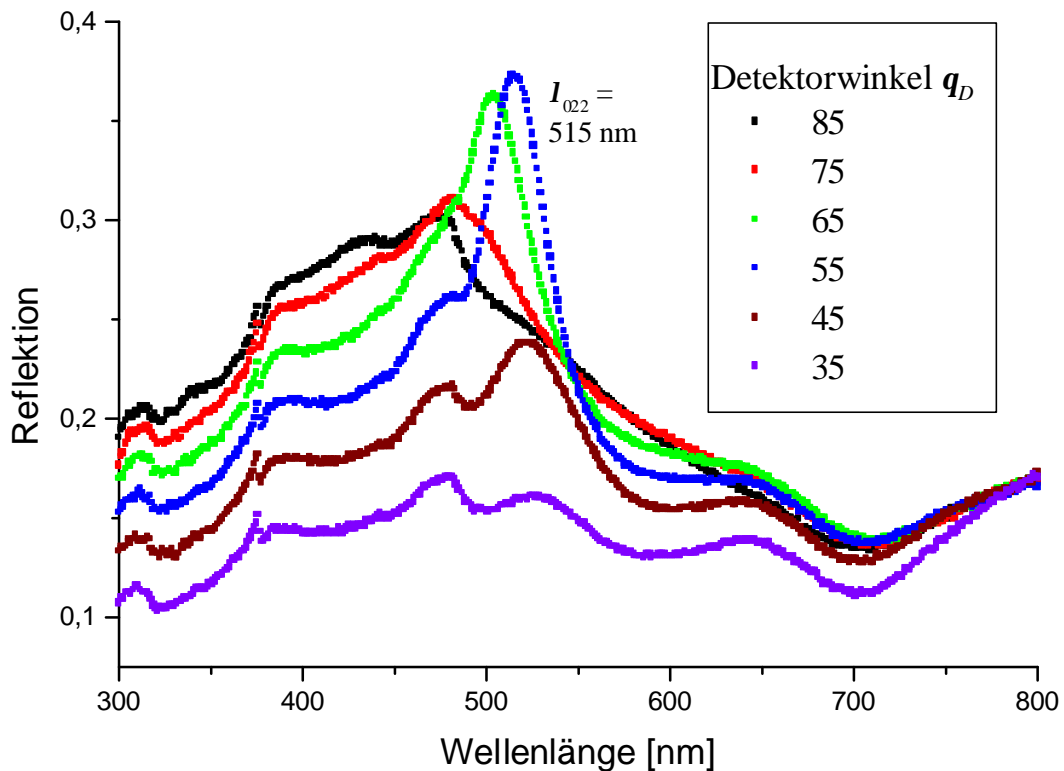


Abb. 5.15. Reflektionsspektren des Latexfilms mit einem Partikelabstand $d_{\text{Partikel}} = 353 \text{ nm}$ bei flachem Einstrahlwinkel des Lichts ($q = 15^\circ$) und verschiedenen Detektorwinkeln q_D . Der Reflektionspeak der 022-Ebene erscheint am stärksten bei $q_R = 55^\circ$.

Bei einem Detektorwinkel q_D von 45° baut sich in Abb. 5.15 ein Reflektionspeak auf, der bei einem Detektorwinkel von $q_D = 55^\circ$ seine volle Intensität bei einer Wellenlänge von $I_{022} = 515 \text{ nm}$ zeigt und bei einem Detektorwinkel von $q_D = 65^\circ$ bei etwas niedrigerer Wellenlänge noch fast gleich hoch ist. Als Ergebnis kann man somit $I_{022} \approx 515 \text{ nm}$ und $q_{022} \approx 55^\circ$ festlegen. Beide Werte weichen von den Voraussagen in Abb. 5.14 ab. Dies deutet auf eine merkliche Verzerrung des fcc-Gitters hin. Die Elementarzelle der fcc-Packung könnte beim Preßvorgang des Films leicht gestaucht worden sein. Dann liegen die Ebenen vom (220)-Typ etwas flacher, und der Gitterabstand wird verkürzt.

Bei großen Detektorwinkeln kann mit dieser Meßanordnung auch die Reflektion an der (111)-Ebene beobachtet werden, die bei flachem Lichteintritt entsprechend dem Bragg-Gesetz nahe an den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben wird (Abb. 5.16).

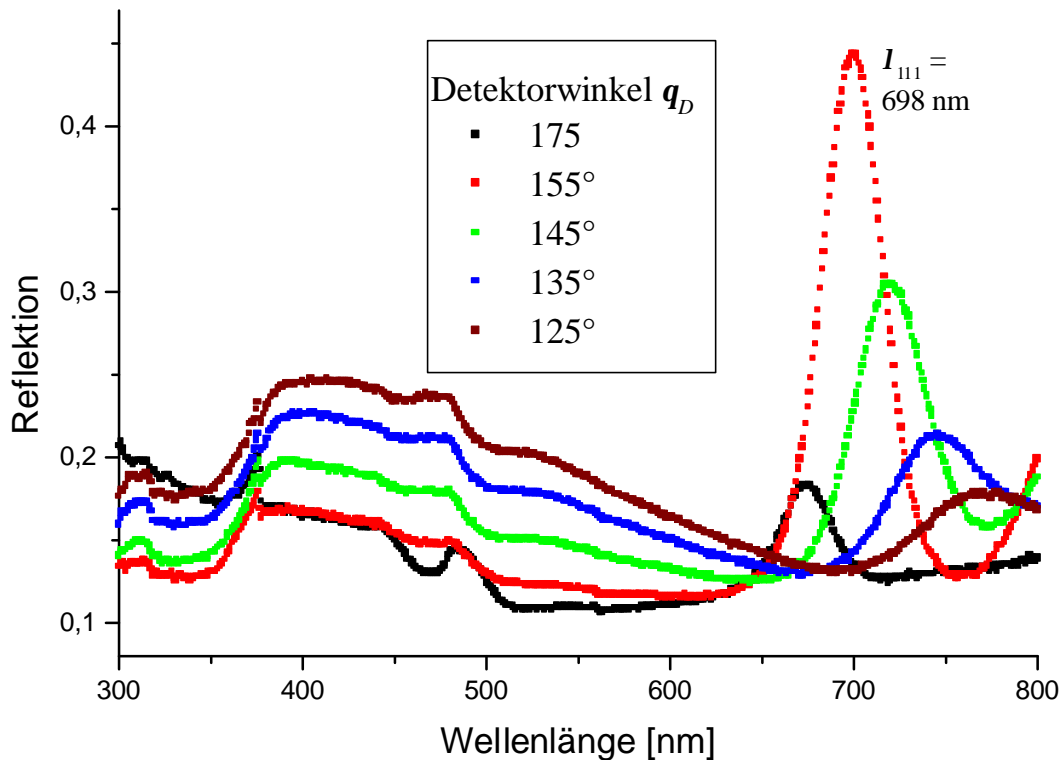


Abb. 5.16. Reflektionsspektren des Latexfilms mit einem Partikelabstand $d_{\text{Partikel}} = 353 \text{ nm}$ bei flachem Einstrahlwinkel des Lichts ($q = 15^\circ$) und verschiedenen Detektorwinkeln q_D . Der Reflektionspeak der 111-Ebene erscheint am stärksten bei $q_{111} = 155^\circ$.

Für die (111)-Ebene ist bei dieser Meßgeometrie eine Reflektion bei einer Wellenlänge von $I_{111} = 670 \text{ nm}$ und einem Detektorwinkel von $q_D = 165^\circ$ zu erwarten. Tatsächlich zeigt sich ein Reflektionspeak in diesem Winkelbereich. Leider konnte nicht direkt im Glanzwinkel gemessen werden, da dort die hohe Signalintensität den Detektor beschädigt hätte. Die Wellenlänge der Reflektion an der (111)-Ebene lag mit $I_{111} = 698 \text{ nm}$ etwas über dem theoretisch erwarteten Wert, wie es auch schon vorher bei winkelabhängigen Messungen beobachtet wurde (Abb. 4.9).

5.3 Variation des Brechungsindexkontrastes

Die optischen Effekte der Latexfilme kommen durch die räumliche Periodizität des Brechungsindex aufgrund der kolloidal-kristallinen Struktur der Latexfilme zustande. Die Intensität der auftretenden Farbeffekte erhöht sich mit dem Brechungsindexkontrast zwischen den strukturbildenden Kernen und den matrixbildenden Außenschalen der Partikeln. Daher wurde ein möglichst hoher Brechungsindexkontrast angestrebt, weshalb PS als Kernpolymeres und PEA als Mantelpolymeres gewählt wurde. Diese haben eine für Standardpolymere hohe Differenz der Brechungsindices von $\Delta n \approx 0,12$. Für die Anwendung als Effektfarbmaterialien sind aber auch Systeme mit einem niedrigeren Brechungsindexkontrast interessant, da mit diesen leichte Farbschimmereffekte realisiert werden können (Perlmutt-Glanz). Daher wurden außer PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikeln auch die in Abb. 5.17 gezeigten Partikelarchitekturen synthetisiert, die die Voraussetzung zur Bildung einer kolloidal-kristallinen Struktur erfüllen.

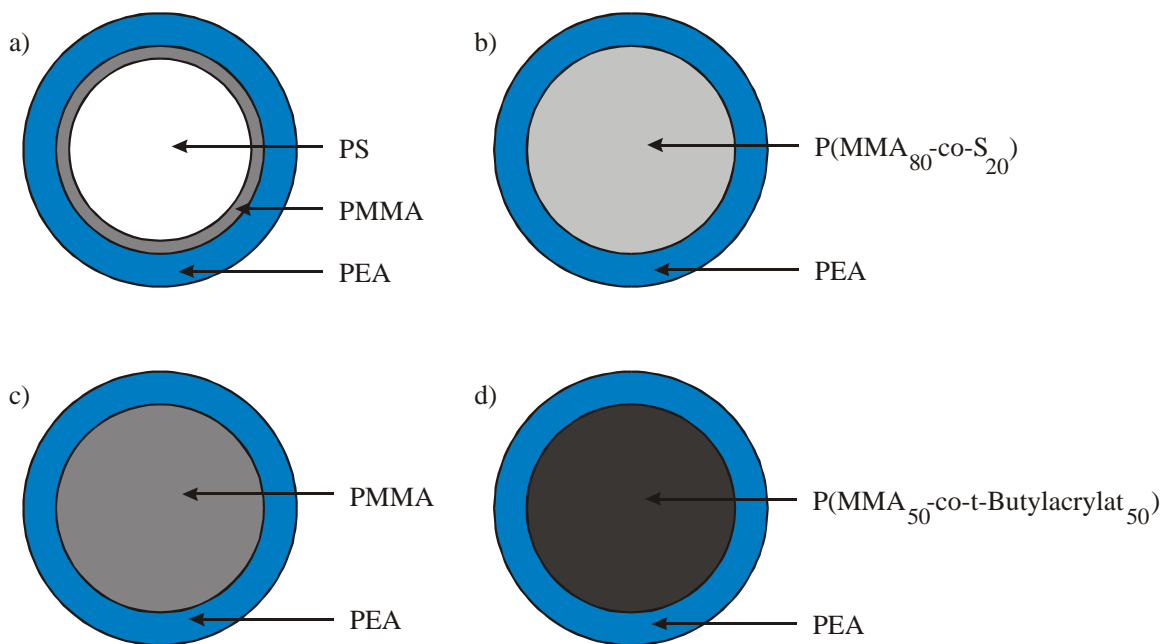


Abb. 5.17. Partikelarchitekturen, die zu Latexfilmen mit unterschiedlichen Brechungsindexkontrasten führen; (a) PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale, (b) $P(\text{MMA}_{80}\text{-co-S}_{20})$ -PEA-Kern-Mantel, (c) PMMA-PEA-Kern-Mantel, (d) $P(\text{MMA}_{50}\text{-co-t-Butylacrylat}_{50})$ -PEA-Kern-Mantel.

In allen Fällen war das Schalenpolymere auf eine Kernphase aufpolymerisiert, die mit Allylmethacrylat stark vernetzt war. Dadurch wird die elastomere Außenschale zuverlässig auf den

unschmelzbaren Kern aufgepfropft. Die neuen Partikelarchitekturen zeichnen sich durch einen geringeren Kontrast der Brechungsindices aus als die PS-PMMA-PEA Latices. Es wurden Partikeln mit einem harten Kern eines Copolymeren aus MMA und 20 Gew.-% Styrol (bezogen auf das Kernpolymere), Partikeln mit einem Kern nur aus PMMA sowie solche mit Copolymeren aus MMA und t-Butylacrylat (tBA) synthetisiert.

Die Brechungsindexkontraste, die mit den verschiedenen Architekturen realisiert wurden, sind in Tab. 5.7 zusammengefaßt. (Brechungsindices von PS, PMMA und PEA in Tab. 4.2, Brechungsindex von PtBA $n_{\text{PtBA}} = 1,468^{[117]}$). Hieraus errechnen sich die Brechungsindices der Kern- und der Mantelphase nach Gl. 4.9.

Tab. 5.7. Brechungsindexkontraste zwischen Kern- und Mantelpolymeren bei verschiedenen Partikelarchitekturen.

Latex	PS-PMMA-PEA- Kern-Mantel-Schale- Latex	P(MMA ₈₀ -co-S ₂₀)- PEA- Kern-Mantel-Latex	PMMA-PEA- Kern-Mantel- Latex	P(MMA ₅₀ -co- tBA ₅₀)-PEA- Kern-Mantel-Latex
Δn	0,12	0,045	0,024	0,01

Durch Copolymerisation von MMA und Styrol kann der Brechungsindex des Kernes zwischen $n_{\text{PS}} = 1,59$ und $n_{\text{PMMA}} = 1,49$ abhängig von der Zusammensetzung beliebig eingestellt werden. Bei Verwenden eines P(MMA-co-tBA)-Kerns wurde ein nahezu isorefraktiver Latexfilm erhalten. Der Einfluß des Kontrasts auf die optischen Eigenschaften der Latexfilme wurde durch Transmissionsmessungen belegt. Hierzu wurden Latexfilme gleicher Dicke mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Abb. 5.18 zeigt einen Intensitätsvergleich.

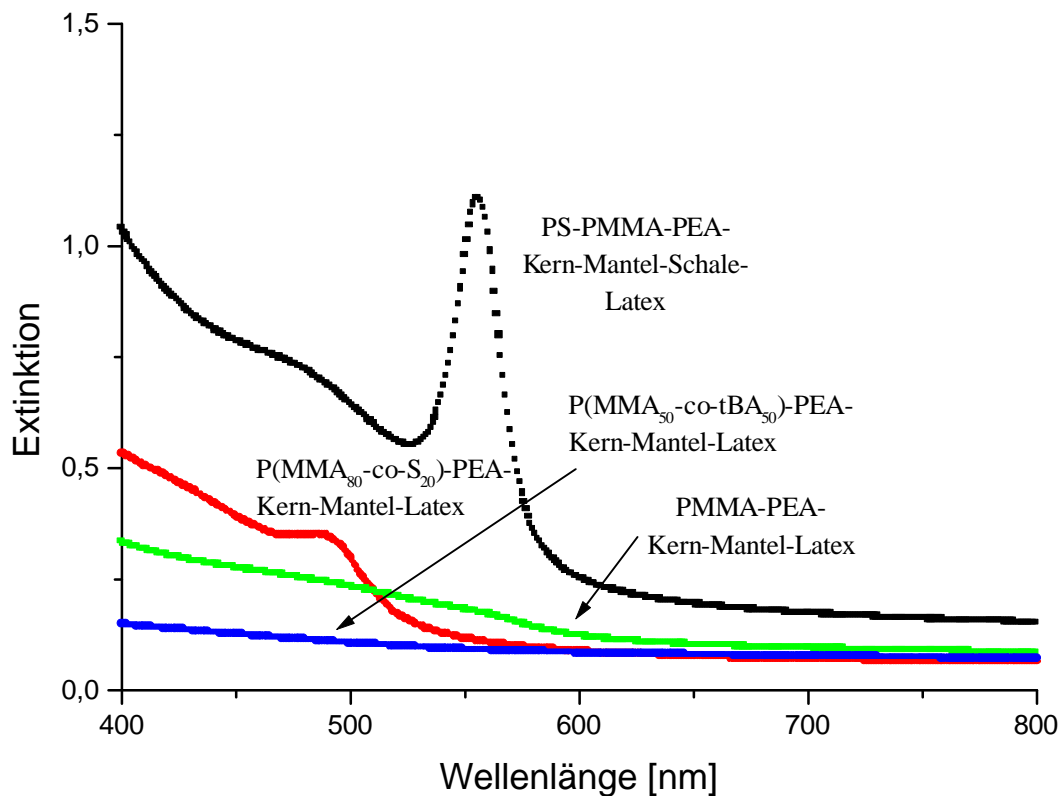


Abb. 5.18. Intensitätsvergleich der Streubanden bei verschiedenen Brechungsindexkontrasten mit verschiedener Partikelarchitektur.

Mit fallendem Brechungsindexkontrast sinkt erwartungsgemäß die Farbintensität. Dies ist in Abb. 5.18 an der Intensität des Bragg-Peaks, insbesondere aber an dem Verhältnis des Peaks zum kurzwelligen Untergrund zu erkennen, das bei höherem Brechungsindexkontrast zugunsten des Peaks verschoben ist.

Auch bei einem sehr schwachen Kontrast von $\Delta n \approx 0,02$ im PMMA-PEA-Kern-Mantel-Latex ist immerhin noch eine deutliche Reflektions- und Transmissionsfarbe des Latexfilms wahrnehmbar, obwohl in Abb. 5.18 nur noch eine Stufe ohne Maximum zu erkennen ist. Das Auge reagiert offenbar sehr empfindlich. Bei geringem Kontrast steigt die Transparenz im gesamten Wellenlängenbereich an, weshalb die Filme viel klarer erscheinen. Daraus ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten in Fällen, in denen eine hohe Gesamttransparenz erforderlich ist.

Der P(MMA₅₀-co-tBA₅₀)-PEA-Kern-Mantel-Latexfilm zeigt keinerlei Farbeffekte mehr, da die Brechungsindices des Kern- und des Mantelpolymeren nahezu identisch sind. In Abb. 5.18 ist nur noch ein leichter Anstieg der Extinktion bei kürzeren Wellenlängen zu beobachten. Dies gilt aber nur für Raumtemperatur. Da der Brechungsindex

temperaturabhängig ist, kann auch in diesem Film durch Heizen ein Brechungsindexkontrast erzeugt werden. Deshalb erscheinen in diesem Film schon beim Temperieren auf 60 °C erkennbare Farbeffekte. Es handelt sich hierbei also um einen Thermochrom, der als Sensormaterial verwendet werden kann.

6 Technologie

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten kolloidal-kristallinen Latexfilme bieten gegenüber den in Abschnitt 3.1 beschriebenen literaturbekannten kolloidalen Kristallen eine Reihe von Vorteilen:

- Für die Partikelsynthese wird das industriell etablierte Verfahren der Emulsionspolymerisation benutzt.
- Die kolloidal-kristalline Struktur wird in einem schnellen Prozeß durch uniaxiales Pressen der Polymerschmelze gebildet.
- Runde Latexfilme mit einem Durchmesser von circa 10 cm zeigen über die gesamte Fläche eine radial orientierte Monodomänenstruktur, während die mit den bisherigen Verfahren erhaltenen Domänen auf Flächen von einigen μm^2 beschränkt sind.
- Die Latexfilme verhalten sich mechanisch wie thermoplastische Elastomere, während die konventionellen kolloidal-kristallinen Systeme aufgrund ihrer Porosität spröde und trägergebunden sind.

Die in Kap. 4 und 5 beschriebene Bragg-Streuung an der kolloidal-kristallinen Struktur führt zu starken, winkelabhängigen Farbeffekten, an denen wirtschaftliches Interesse besteht, da sie neue Möglichkeiten im Design ermöglichen. Das Design spielt sowohl bei Verpackungsmaterialien für Verbrauchsgüter als auch bei hochwertigen Produkten wie Automobilen eine immer wichtigere Rolle, zum Teil wirkt es sogar kaufentscheidend. Potentielle Märkte bestehen im Bereich von Verpackungsfolien, Wandverkleidungen (im Automobilinnenbereich), Sportartikeln, Mobiltelefonen, Spielzeugen und vielem mehr.

Für eine industrielle Nutzung in einem breiten Anwendungsspektrum müssen aber vielfältige Kriterien bei der Herstellung, Verarbeitung und Veredelung der Latexfilme erfüllt werden. Dies erfordert die Entwicklung von Synthese- und Aufarbeitungsmethoden im Tonnenmaßstab sowie von effizienten Verarbeitungstechniken zu Formkörpern beliebiger Gestalt und Größe (im m^2 -Bereich) und zum Anpassen der mechanischen Eigenschaften an verschiedene Verwendungszwecke durch Oberflächenbehandlungen oder Herstellen von Verbundmaterialien (insbesondere hart-weich-Verbunde). Dabei sollen in der Polymerindustrie übliche Apparaturen und Maschinen verwendet werden, die eine schnelle und billige Großproduktion ermöglichen.

In diesem Kapitel, das den anwendungsorientierten Aspekt dieser Arbeit behandelt, wird der Stand dieser Entwicklung beschrieben, der sich inzwischen in Patentanmeldungen niedergeschlagen hat.

6.1 Scale-up: Übertragung der Synthese auf einen 5 ℓ-Reaktor

Um die Industrietauglichkeit des Emulsionsverfahrens zu demonstrieren, mußte geprüft werden, welche Probleme beim Übertragen auf größere Produktionseinheiten auftreten können. Daher wurde das ursprünglich für einen 1 ℓ-Reaktor entwickelte Emulsionsverfahren auf einen 5 ℓ-Reaktor übertragen. Dabei wurde die Ansatzgröße um den Faktor 7 gesteigert, so daß bei vollständigem Umsatz eine Menge von 1,5 kg des Polymeren pro Reaktionsansatz erwartet wurde. Die Unterschiede zu größeren Reaktoren bestehen hauptsächlich im veränderten Strömungsverhalten innerhalb des Reaktors sowie insbesondere der Wärmeübertragung zwischen der beheizten Reaktorwand und dem Reaktionsmedium. Beides kann sich auf die Steuerung der Partikelgröße während der Teilchenbildungsphase und auf die Monodispersität der Partikeln während der Wachstumsphase auswirken. Der Schritt von einem 1 ℓ- zu einem 5 ℓ-Reaktor scheint klein, ist aber ein üblicher Scale-up-Prozeß, bei dem man die späteren Probleme bei der Großproduktion schon gut erkennen kann. Im nächsten Schritt wird die Synthese in der Praxis dann meist bereits auf einen 1000 ℓ-Reaktor übertragen.

Beim Übertragen der Synthese auf den 5 ℓ-Reaktor mußten die Syntheseparameter nur geringfügig geändert werden. In der Teilchenbildungsphase der Emulsionspolymerisation traten kleine Unterschiede auf. Da im 5 ℓ-Reaktor das Verhältnis der Wandfläche zum Einfüllvolumen geringer ist, heizt sich das Reaktionsmedium langsamer auf, was dazu führt, daß größere Partikeln gebildet werden. Dies kann durch Erhöhen der Emulgatorkonzentration in der Reaktorvorlage korrigiert werden. Wichtig für die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse ist lediglich ein definiertes Aufheizverhalten während der Startphase der Emulsionspolymerisation.

In der anschließenden Wachstumsphase traten keinerlei Unterschiede durch das Vergrößern des Reaktionsansatzes auf. Das Verfahren läßt sich also relativ einfach auf größere Produktionseinheiten übertragen, wobei allerdings die Größeneichung (Abb. 5.7) für jede Anlage neu erstellt werden muß. Bei diesen Versuchen, die beweisen sollten, daß der Prozeß

industrietauglich ist, trat ein Aspekt in den Vordergrund, der im Labor noch etwas vernachlässigt werden konnte: Die Partikelgröße mußte in engen Grenzen reproduzierbar sein. Wiederholungen von Versuchen zeigten, daß die Reflektionsfarbe der Latexfilme für identische Ansätze um bis zu 30 nm schwankte, entsprechend einer Schwankung in der Partikelgröße \bar{D} von ungefähr 10 nm. Beim Startschritt wurde deshalb mit äußerster Genauigkeit gearbeitet. In der Industrie wird man den Startschritt automatisieren müssen.

Bei der Emulsionspolymerisation verbleibt stets ein geringer Rest an Monomeren, der nicht oder nur sehr langsam umgesetzt werden kann. Dieses Restmonomere, das unangenehm riecht und zu allergischen Reaktionen führen kann, muß entfernt werden. Hierfür wurde direkt im Anschluß an die Synthese eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, zu der der Reaktorinhalt auf 95 °C aufgeheizt und das Restmonomere durch Einleiten von Wasserdampf ausgetrieben wurde. Der belastete Wasserdampf wurde anschließend kondensiert und das Restmonomere abgetrennt.

Die Latexdispersionen wurden bei den Ansätzen im 1 ℓ-Reaktor durch Ausfällen in Methanol und Absaugen des entstandenen Koagulats aufgearbeitet. Dies führt schon bei 5 ℓ-Ansätzen zu erheblichen Problemen, da sehr viel Methanol benötigt wird und das abgesaugte Koagulat lange getrocknet werden muß. Daher wurde die direkte Sprühtrocknung der wäßrigen Dispersion erfolgreich getestet, bei der die Dispersion über eine beheizte Düse zu einem feinen Nebel versprüht wird. Das Wasser verdampft dabei sehr schnell, so daß ein trockenes, grobkörniges Rohmaterial erhalten wird, das unmittelbar weiterverarbeitet werden kann.

6.2 Compoundieren, Pigmentieren und Granulieren

Das nach dieser Aufarbeitung anfallende Rohprodukt muß zum Homogenisieren extrudiert werden. Zum Einstellen der Schmelzeeigenschaften muß das Polymere zudem mit kommerziell üblichen Verarbeitungshilfsmitteln versetzt werden. Vor allem wurden Additive zur Fließverbesserung der Polymerschmelze, UV-Stabilisatoren und Antioxidantien zum Schutz des Polymeren während oder nach der Verarbeitung erfolgreich verwendet.

Während des Compoundierens können dem Latexpolymeren zusätzlich Absorptions-Farbpigmente zugesetzt werden. Dies erweitert die Farbenvielfalt in den Latexfilmen, da sich die Farben der Absorptionspigmente und die Interferenzfarben der kolloidal-kristallinen Struktur überlagern. Vor allem kann man die Farben verstärken, die das Auge schwächer wahrnimmt (insbesondere rot).

Zum Compoundieren wurde das Rohmaterial mit den entsprechenden Additiven in einem Taumelmischer vorgemischt und anschließend in einem Einschneckenextruder bei einer Temperatur von 170 °C verarbeitet. Der Extruderstrang wurde granuliert. Da das Granulat nach einiger Zeit verklebte, wurde es mit einem Wachs bepudert, wonach es dauerhaft rieselfähig blieb.

6.3 Großflächige Filme und Lamine durch uniaxiales Pressen

Zum Herstellen großflächiger, runder Filmscheiben aus dem Granulat mußte das Preßprogramm optimiert werden, um ein homogenes Farbbild zu erzielen. Für runde Latexfilme mit einem Durchmesser von ungefähr 30 cm wurden 25 g Granulat zwischen zwei Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat verteilt und zwischen zwei verchromten und hochglanzpolierten Messingplatten verpreßt. Zunächst wurde das Granulat bei einem niedrigen Druck von 1 bar bei einer Temperatur von 150 °C innerhalb von 3 min aufgeschmolzen, dann wurde der Film für 3 min bei dem Maximaldruck der Presse von 250 bar gepreßt, anschließend wurde die Presse ohne Entlastung in 10 min auf 30 °C abgekühlt. Insbesondere der Abkühlprozeß hatte einen starken Einfluß auf die Homogenität der Filme. Beim Verwenden von Kühlplatten kam es zu Einfallstellen am Außenrand der Scheibe. Zum Einfahren der Kühlplatten muß die Presse kurzzeitig entlastet werden, wobei der Film drucklos etwas abkühlt. Durch das Schwinden des Materials und die unterschiedliche Druckverteilung beim anschließenden Wiederzufahren der Presse entstehen ringförmige Muster unterschiedlicher Farbintensität.

Wird der Abkühlprozeß ohne Druckentlastung durchgeführt und die Fließfähigkeit des Materials mit der oben beschriebenen Additivierung erhöht, können fast völlig homogene, großflächige Filme hergestellt werden (Abb. 6.1).

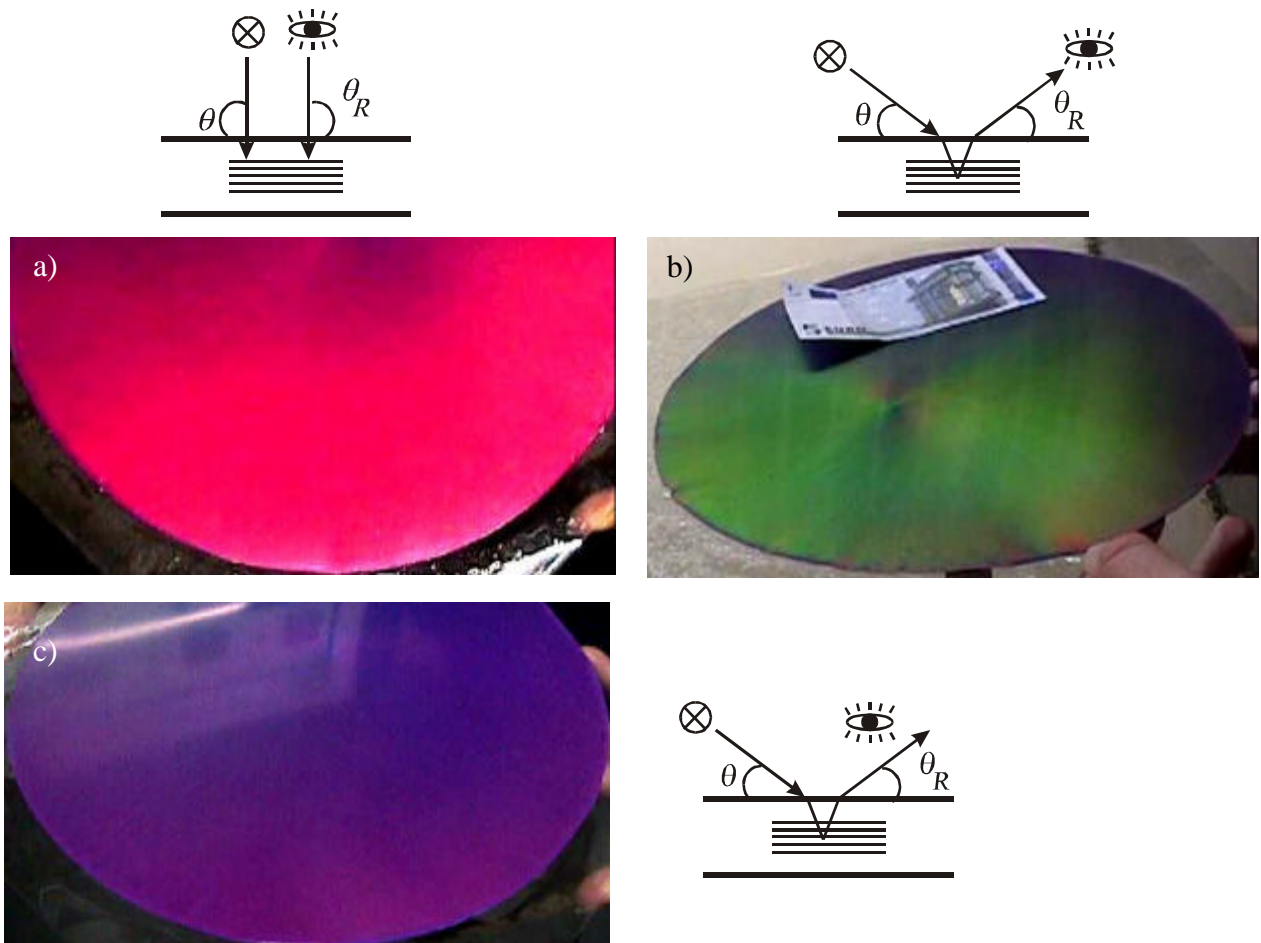


Abb. 6.1. Aufnahmen eines Latexfilms ($d_{\text{Partikel}} = 255 \text{ nm}$, pigmentiert mit 0,2 Gew.-% PV-Echtviolett) (a) unter nahezu senkrechtem und (b) unter streifendem Reflektionswinkel q_R sowie (c) außerhalb des Glanzwinkels.

Die Aufnahme zeigt einen Latexfilm mit einem Durchmesser von etwa 30 cm und mit einer Reflektionswellenlänge von $I_{111} (q = 90^\circ) = 635 \text{ nm}$, der bei senkrechter Aufsicht rot reflektiert und mit flacher werdendem Betrachtungswinkel seine Farbe über gelb nach grün wechselt. Dieser Film enthielt zusätzlich PV-Echtviolett (Fa. Clariant) in einer Konzentration von 0,2 Gew.-proz., weshalb er außerhalb des Glanzwinkels q_R dunkelviolett erscheint. Wie die Aufnahmen erkennen lassen, konnten sehr homogene Proben hergestellt werden. Lediglich in der Filmmitte bleibt ein leichter Fehler, da hier ungerichtetes Fließen vorherrscht. Darin äußert sich ein genereller Nachteil des uniaxialen Pressens. Es stellt einen diskontinuierlichen Prozeß dar, mit dem sich kein einheitlicher Schmelzefluß des Polymeren realisieren läßt.

Während des Compoundierens zugesetzte Absorptionspigmente stören den Aufbau der kolloidal-kristallinen Struktur in den Latexfilmen nicht, da ihre Partikeln zumeist um ein

Vielfaches größer als die PS-Kerne sind, die die kolloidal-kristalline Struktur aufbauen. Dies wurde anhand von TEM-Untersuchungen bestätigt (Abb. 6.2).

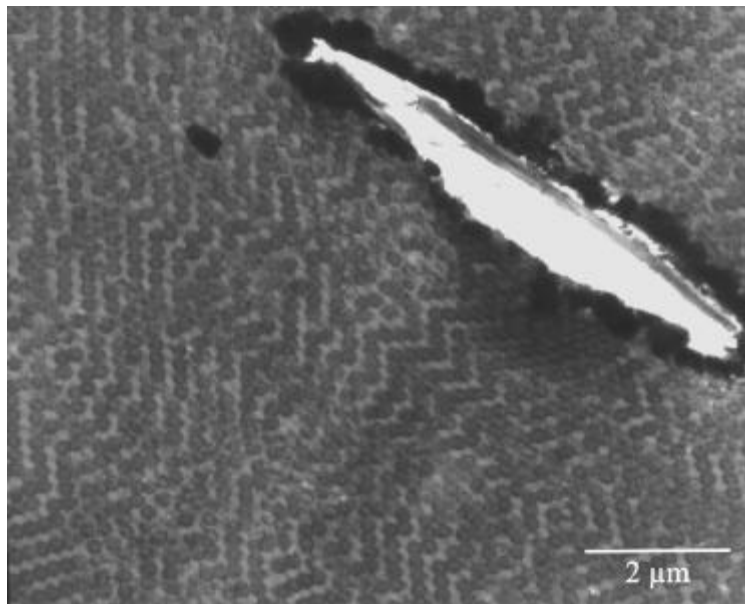


Abb. 6.2. *Kolloidal-kristalliner Latexfilm mit eingelagertem Schwarzpigment (IRIODIN 600, Fa. Merck). Kryo-Ultradünnschnitt (Schnittdicke: 70 nm; Schnitttemperatur: -60 °C), kontrastiert mit RuO₄.*

In Abb. 6.2 ist ein Schwarzpigment (IRIODIN 600, Fa. Merck) in einem kolloidal-kristallinen Latexfilm gezeigt, das aus einem magnetitbeschichteten Glimmer besteht. Durch den Elektronenstrahl bei der Untersuchung mit TEM wird das Pigment beschädigt, so daß der Ultradünnschnitt an dieser Stelle aufgerissen ist.

Das Absorptionspigment kann nicht nur die Farbe der Latexfilme verändern. Es erfüllt außerdem eine weitere sehr wichtige Funktion. Die Reflektionserscheinungen, die durch Lichtstreuung an der kolloidal-kristallinen Struktur entstehen, werden immer von einer diffusen Streuung an Fehlstellen und ungeordneten Bereichen der Latexfilme vor allem in der Filmmitte (Abb. 3.16) begleitet. Deshalb haben insbesondere die rot und gelb reflektierenden Latexfilme einen deutlichen Weißschleier, und die Reflektionsfarben erscheinen weniger kräftig. Dieses diffuse Streulicht wird durch das Einmischen von Absorptionspigmenten, insbesondere Schwarzpigmenten, effektiv herausgefiltert, ohne daß die durch Bragg-Streuung hervorgerufenen Reflektionsfarben wesentlich beeinträchtigt werden. Wegen der hohen Konzentration der Fehlstellen in der Filmmitte muß das diffuse Streulicht eine große Wegstrecke durch das Material zurücklegen, die durch Mehrfachstreuung noch zusätzlich

verlängert wird. Die Wahrscheinlichkeit, hierbei von einem Farbpigment absorbiert zu werden, ist hoch. Das an der kolloidal-kristallinen Struktur gestreute Licht muß dagegen nur eine kurze Wegstrecke im Material zurücklegen, wie in Abb. 6.3 gezeigt.

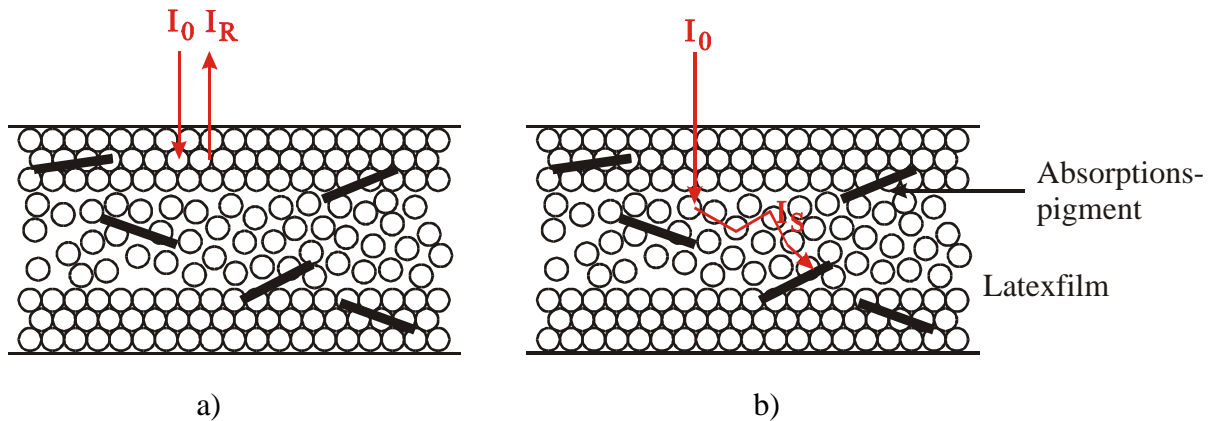


Abb. 6.3. Wirkungsweise des Absorptionspigments im Latexfilm: (a) An der kolloidal-kristallinen Struktur gestreutes Licht verläßt den Latexfilm schnell und nahezu ungehindert; (b) diffuses Streulicht, das einen Weißschleier verursacht, wird auf seiner langen Wegstrecke von Pigmentpartikeln effizient absorbiert.

Wie Reflektionsmessungen zeigen, wird dennoch auch die Intensität des gerichtet gestreuten Lichts durch das Absorptionspigment herabgesetzt. Zum Beweis wurden Reflektionsmessungen an einem Latexfilm mit und ohne Pigmentierung unter identischen Bedingungen direkt aufeinanderfolgend aufgenommen, um einen verlässlichen Intensitätsvergleich zu gewährleisten (Abb. 6.4).

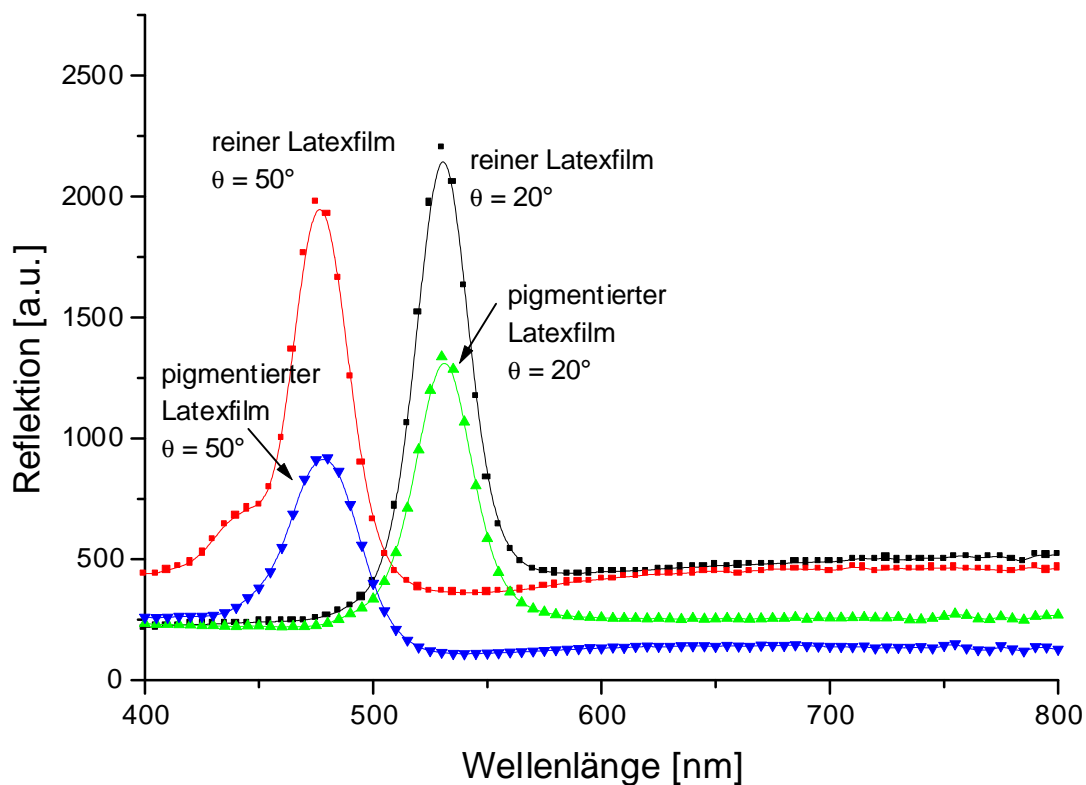


Abb. 6.4. Reflektionsspektren eines Latexfilms ($d_{\text{Partikel}} = 225 \text{ nm}$) mit 0,2 Gew.-% IRIODIN 600 im Vergleich zum unpigmentierten Latexfilm bei zwei Einstrahlwinkeln ($\theta = 20^\circ$ und $\theta = 50^\circ$).

Der mit Schwarzpigment modifizierte Latexfilm zeigt eine deutlich reduzierte Reflektionsintensität. Dennoch erscheinen die Farben für den Betrachter sehr viel brillanter und kräftiger, da das diffuse Streulicht herausgefiltert wurde. Dies ist erkennbar an dem abgesenkten Niveau der Basislinie in Abb. 6.4. Dieser Farbeindruck erklärt sich dadurch, daß das menschliche Auge viel stärker auf Farbkontraste als auf absolute Farbintensitäten reagiert. Solche psycho-physikalischen Aspekte spielen beim Beurteilen von Effektfarben eine sehr wichtige Rolle.

Die Latexpolymeren stellen thermoplastische Elastomere dar und haben dementsprechend einen weichen, gummiartigen Charakter. Für viele Anwendungsfelder werden aber harte, formbeständige Materialien bevorzugt. Je nach Anwendungszweck muß der Werkstoff zudem mechanische Mindestvoraussetzungen im Hinblick auf Kratzfestigkeit, Dehnbarkeit und Wärmeformbeständigkeit aufweisen. Nicht alle diese Anforderungen können von den bisherigen Latexpolymeren erfüllt werden. Um das Anwendungsspektrum zu erhöhen, wurde eine technologische Lösung mit Verbundwerkstoffen entwickelt.

Das Latexpolymere kann mit dem oben beschriebenen Preßverfahren problemlos mit Polycarbonatplatten (PC) laminiert werden. Bei der erhöhten Temperatur und dem Druck während des Preßvorganges entsteht ein Verbund zwischen den beiden Polymeren, der wegen der guten Adhäsion des Latexpolymeren mechanisch so stabil ist, daß er nicht mehr zerstörungsfrei aufgetrennt werden kann. Die Haftung ist abhängig vom Druck, der Temperatur und der Kontaktzeit. Mit Hilfe solcher hart-weich-Verbunde können harte, formbeständige Materialien mit einer Opalschicht versehen werden. Der Thermoplast kann als äußere Schutzfolie aufgebracht werden. Der Latexfilm kann aber auch außen liegen, wodurch ein hart-weich-Verbund mit einem „soft-touch“-Effekt entsteht. Die PC-Latex-Verbunde wurden noch weiterverarbeitet, um gekrümmte Flächen zu realisieren. Dazu wurde das Verbundmaterial in einem Blasformprozeß zu einer Halbschale geformt^[118] (Abb. 6.5).

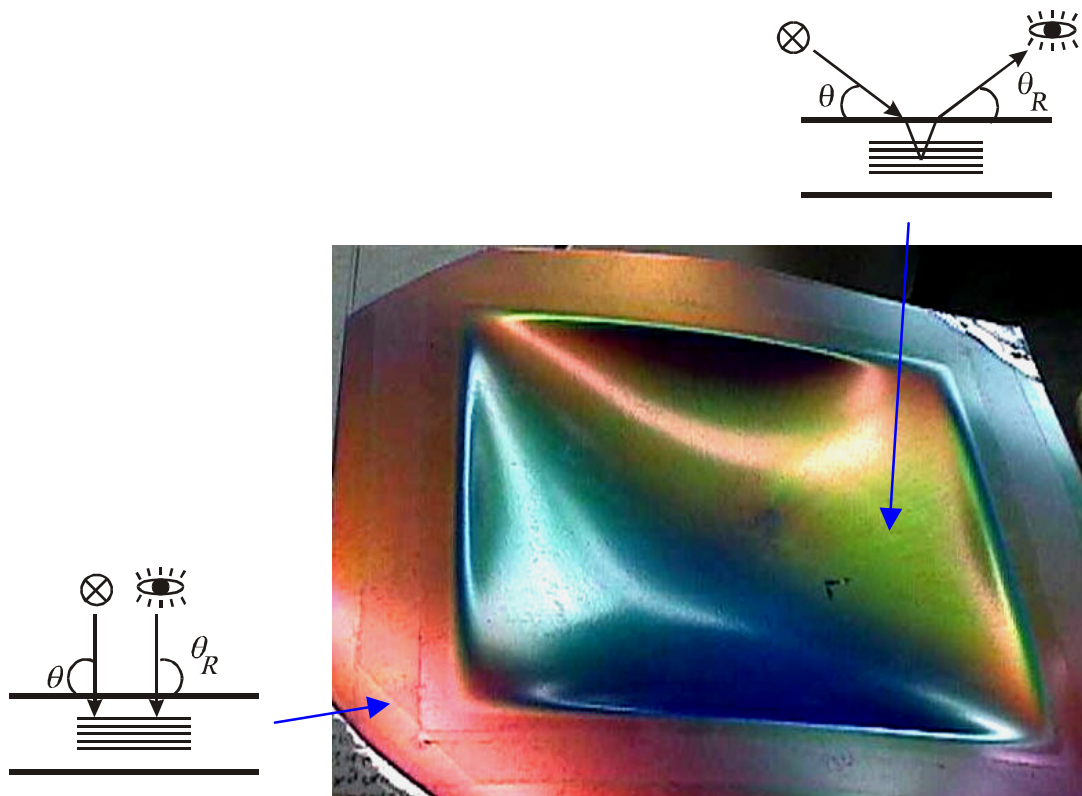


Abb. 6.5. Halbschale eines Verbundmaterials aus Polycarbonat und einer Latexschicht ($d_{\text{Partikel}} = 255 \text{ nm}$, pigmentiert mit 0,2 Gew.-% PV-Echtviolett).

Beim Blasformprozeß wird die Verbundplatte in einen Rahmen eingespannt, von oben mit einem IR-Heizstrahler auf die Umformtemperatur aufgeheizt und dann durch Druckluft von unten her zu einer Halbschale aufgeblasen. Die Umformtemperatur wird vom Polycarbonat bestimmt. Sie lag bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Abb. 6.5 zeigt eine Halbschale, bei der ein Latexfilm mit einer roten Reflektionsfarbe bei senkrechtem Lichteinfall verwendet wurde, wie es an der linken

unteren Ecke der Abb. 6.5 erkennbar ist. Auf der rechten Seite zeigt die Schale eine grüne Reflektionsfarbe, auf der linken Seite eine blaue. Zum einen führt die Krümmung der Fläche zu anderen Auftreffwinkeln des Lichts, was zu einer Farbverschiebung führt, zum anderen wird das Verbundmaterial beim Blasformen in einem gespannten Zustand eingefroren. Dadurch wird der Latexfilm dauerhaft gedehnt, was zu einer Verschiebung der Reflektionsfarbe zu kleineren Wellenlängen führt (Abschnitt 4.4). Die Dehnung ist in der Kuppelspitze am größten, an den Ecken am geringsten. Wie Abb. 6.5 beweist, kann durch die Kombination von Dehnung und Flächenkrümmung eine enorme Farbenvielfalt erzeugt werden, so daß bei geeigneter Auswahl der Reflektionsfarbe des Latexfilms und der Absorptionsfarbe des Pigments alle Regenbogenfarben abhängig vom Betrachtungswinkel in einer einzigen Probe erscheinen. Dies ist mit kommerziell erhältlichen Effektfarbsystemen bisher nicht realisierbar.

6.4 Spritzgußtechnologien

Beim Spritzguß wird das Granulat in einer kurzen Schnecke aufgeschmolzen, worauf die Polymerschmelze mit einer Düse in ein geschlossenes Werkzeug eingespritzt wird. Nach einer Nachdruckphase ist die Schmelze im Werkzeug so weit abgekühlt, daß dieses geöffnet und das Formteil entnommen werden kann. Der Spritzguß ist eine gängige Verarbeitungstechnologie zum Herstellen von Kunststoffformteilen, mit der nahezu beliebig gekrümmte Formteile erhalten werden können. Deswegen wurde der Spritzguß mit den Latexpolymeren getestet. Abb. 6.6 zeigt das verwendete Spritzgießwerkzeug.

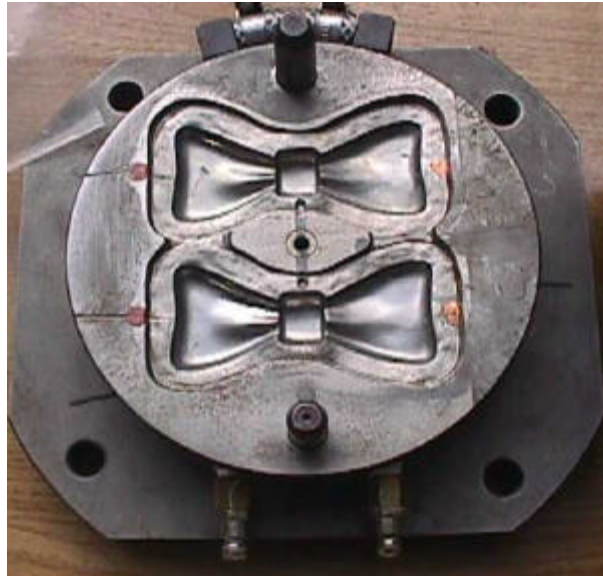


Abb. 6.6. Werkzeug für die Spritzgußentwicklung.

Das für den Spritzguß verwendete Werkzeug bestand aus einer Fliegenform mit zwei Nestern, von denen das eine mit einem Kupferdraht verschlossen wurde. Das Werkzeug wird über einen Angußkanal befüllt. Folgende Kriterien wurden bei der Auswahl des Werkzeugs beachtet:

- die Form ist relativ klein, so daß nur wenig Material für ein Formteil benötigt wird, weswegen auf einer kleinen Spritzgießmaschine gearbeitet werden konnte,
- es hat einen geraden Angußkanal, was die Entformung erleichtert,
- es zeigt gekrümmte Flächen, was die Wirkung der Farbeffekte verstärkt.

Die Farbeffekte der Latexmaterialien stellen sich nur ein, wenn sich unter den Scherbedingungen des Spritzgießprozesses im Werkzeug eine kolloidal-kristalline Polymerstruktur bildet. Zugleich müssen gewisse Randbedingungen erfüllt sein, die sich aus dem Spritzgießprozeß ergeben. Insbesondere muß das Entformen des Werkzeugs gewährleistet sein. Da es sich bei dem Latexpolymeren um ein thermoplastisches Elastomeres handelt, muß es im Werkzeug stark abgekühlt werden, da es sonst beim Entformen zerstört wird.

Zunächst wurde ein konventioneller Spritzgießvorgang getestet, wobei die 190 °C heiße Polymerschmelze in das auf 30 °C temperierte Werkzeug eingespritzt wurde und nach einer Nachdruckzeit von 3 min per Hand entformt wurde. Die dabei hergestellten Formteile zeigten nur schwache Farbeffekte. Die Polymerstruktur wird durch das schnelle Abschrecken im Werkzeug eingefroren, bevor sich eine kolloidal-kristalline Ordnung bilden kann. Daher

wurde in einem modifizierten Spritzgießprozeß das Werkzeug während des Einspritzvorgangs auf 80 °C temperiert und dann in geschlossenem Zustand bei einem Nachdruck von 900 bar auf 30 °C abgekühlt, wonach problemlos entformt werden konnte (Abb. 6.7).



Abb. 6.7. *Formteil des Latexpolymeren ($d_{\text{partikel}} = 234 \text{ nm}$, pigmentiert mit 0,2 Gew.-% IRIODIN 600) aus einem modifizierten Spritzgießprozeß.*

Die Formteile, die auf diese Art hergestellt wurden, zeigten die gewünschten Farbeffekte. Bei der erhöhten Werkzeugtemperatur bleibt der Schmelzustand des Polymeren durch die geringere Abkühlrate auch im Werkzeug lange genug erhalten. Daher kann im Werkzeug auch nach Befüllen der Form noch ein Druck ausgeübt werden, der die Bildung der kolloidal-kristallinen Polymerstruktur, die für die Farbeffekte verantwortlich ist, ermöglicht. Der Spritzguß kann allerdings mit diesem Werkzeug nicht wirtschaftlich gestaltet werden, da die für das Entformen nötige Werkzeugtemperatur von 30 °C erst nach 15 min erreicht wurde. Um kürzere Zykluszeiten zu realisieren, müßte daher ein spezielles Werkzeug gebaut werden, bei dem nicht der ganze Werkzeugblock, sondern nur die eigentliche Spritzgießform temperiert wird, was ein schnelles Aufheizen und Abkühlen ermöglichen würde.

Eine weitere Verbesserung bestand darin, daß am Spritzgießwerkzeug während der Einspritzphase ein dünner Spalt offen blieb. Dadurch wird der Polymerschmelze ein geringfügiges Fließen aus dem Werkzeug ermöglicht, wodurch sich der Spritzgießvorgang den Bedingungen des uniaxialen Pressens annähert. Ein Teilauslaß der Polymerschmelze durch feine, im Werkzeug angebrachte Düsen könnte technisch problemlos realisiert werden.

Verbundstoffe können ebenfalls mit Spritzgießtechniken hergestellt werden. Latexfilme wurden dazu mit einem harten, thermoplastischen Polymeren hinterspritzt. In einem Spritzgießwerkzeug wurde eine Latexfolie an der Wandung fixiert, worauf ein Spritzgießprozeß mit Polystyrol durchgeführt wurde. Für diese Versuche wurde ein rundes Plattenwerk-

zeug mit zentralem Angußkanal verwendet, in das eine Latexfolie eingelegt wurde, die vorher durch uniaxiales Pressen hergestellt worden war. Dabei wurde die Werkzeugfläche ganz oder nur teilweise durch den Latexfilm abgedeckt. Dann wurde bei 190 °C und einem Einspritzdruck von 900 bar Polystyrol eingespritzt (Abb. 6.8).

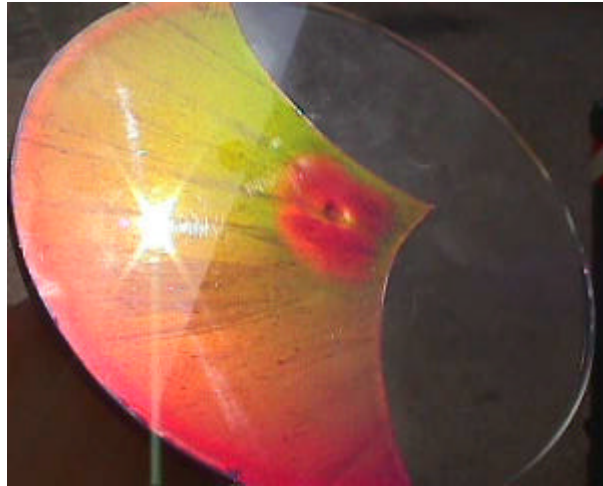


Abb. 6.8. *Verbundformteil durch Hinterspritzen einer Latexfolie ($d_{\text{Partikel}} = 255 \text{ nm}$, pigmentiert mit 0,2 Gew.-% PV-Echtviolett) mit Polystyrol (rechts sieht man die unbedeckte PS-Schicht).*

Auch durch Spritzgießen konnten somit stabile Verbundmaterialien hergestellt werden. Schädigungen des Latexfilms durch das Einspritzen der Polystyrolschmelze traten nicht auf. Allerdings kam es in der Mitte des Formteils, wo der Angußkanal positioniert ist, zu einer leichten Farbverschiebung.

Nach diesen Resultaten zeichnet sich ab, daß die kolloidal-kristallinen Latexfilme tatsächlich technisch verarbeitet werden können. Erstmalig wird damit eine wirtschaftliche Nutzung der Farbeffekte von kolloidalen Kristallen möglich.

7 Photonische Kristalle

John und Yablonovitch veröffentlichten 1987 zeitgleich die Theorie der photonischen Kristalle ^[30, 31], wonach sich Licht geeigneter Wellenlänge in bestimmten, periodisch strukturierten Materialien in keine Raumrichtung ausbreiten kann. Dieses Phänomen wird als vollständige photonische Bandlücke des Materials bezeichnet^[2, 32-39]. Für nicht-magnetische, nicht lichtabsorbierende dielektrische Materialien können die Maxwell-Gleichungen, die die Ausbreitung von Licht in dielektrischen Medien beschreiben, in Gl. 7.1 zusammengefaßt werden:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (\text{Gl. 7.1})$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

$\epsilon(\vec{r})$ = ortsabhängige Dielektrizitätskonstante

$\vec{H}(\vec{r})$ = magnetische Feldamplitude des Lichts

ω = Lichtfrequenz

c = Lichtgeschwindigkeit

Wie bei der Schrödinger-Gleichung für Elektronen stellt die Lösung von Gl. 7.1 ein Eigenwertproblem dar. Die Theorie der photonischen Kristalle beruht auf der meist äußerst aufwendigen Lösung dieser Grundgleichung für Materialien mit räumlich-periodischem Brechungsindex im submikroskopischen Bereich. Simulationsrechnungen ergeben, daß an die Materialstruktur eine Reihe von Anforderungen gestellt werden müssen, damit eine vollständige photonische Bandlücke auftritt^[119]:

- Die Periodizität der Materialstruktur muß in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegen, für die die Bandlücke angestrebt wird.
- Der Brechungsindexkontrast muß abhängig von der Symmetrie der Materialstruktur einen Grenzwert überschreiten, der stets sehr hoch ist ($\Delta n \approx 2$).
- Die hochbrechende Komponente der Materialstruktur muß kontinuierlich sein.

- Die Materialkomponenten dürfen in dem Bereich, für den die Bandlücke angestrebt wird, keine Absorption aufweisen.
- Das reziproke Gitter der Materialstruktur muß eine erste Brillouin-Zone möglichst kugelhähnlicher Gestalt aufweisen.
- Die Periodizität des Materials muß über ein Vielfaches der Lichtwellenlänge ausgedehnt sein.
- Das Volumenverhältnis von hochbrechender und niedrigbrechender Komponente der Materialstruktur liegt in engen Grenzen fest.

Diese Anforderungen schränken die Möglichkeiten zum Herstellen von photonischen Kristallen mit einer vollständigen Bandlücke stark ein.

Materialien, die diese Anforderungen nur teilweise erfüllen, werden als photonische Kristalle mit unvollständiger Bandlücke bezeichnet. Unvollständige Bandlücken verhindern die Lichtausbreitung nur in bestimmten Richtungen. In diese Materialklasse sind die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen kolloidal-kristallinen Latexfilme einzuordnen, da sie einen relativ niedrigen Brechungsindexkontrast haben ($\Delta n \approx 0,1$) und die kolloidal-kristalline Struktur für eine vollständige Bandlücke zu viele Fehlstellen aufweist. Ähnliches gilt für die Struktur der natürlichen Opale (Abb. 1.1).

Im sichtbaren Wellenlängenbereich konnten die Anforderungen für photonische Kristalle mit einer vollständigen Bandlücke bisher nicht synthetisch umgesetzt werden. Eine vielversprechende Syntheseroute führte zu der von Blanco et al.^[42] realisierten Materialstruktur aus makroporösem Silizium (Abb. 1.7), die die Anforderungen für eine vollständige photonische Bandlücke im infraroten Wellenlängenbereich fast erfüllt. Hier stellt lediglich die unzureichende Monodomänengröße der hochgeordneten Struktur ein noch ungelöstes Problem dar. In der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zum Herstellen verschiedener Materialien mit dieser Struktur beschrieben^[101, 102, 120-134]. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie man mit Hilfe von hart-weichen Kern-Mantel-Latices den Syntheseweg zu dieser makroporösen Struktur vereinfachen kann.

7.1 Partikelsynthese

PS-PEA-Kern-Mantel-Partikeln mit der in Abb. 7.1 gezeigten Architektur wurden durch stufenweise Emulsionspolymerisation hergestellt.

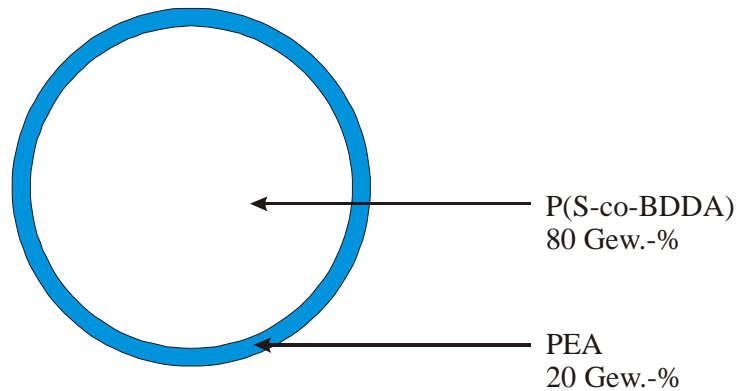


Abb. 7.1. *Partikelarchitektur zum Herstellen hochgeordneter, makroporöser Strukturen.*

Die PS-Stufe wurde entsprechend der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Synthese durchgeführt. Anschließend wurde auf diese Partikeln durch Zuführen einer Monomeremulsion aus EA, SDS und Wasser ein dünner Mantel des elastomeren PEA aufpolymerisiert. Eine Zwischenschicht aus P(MMA-co-ALMA) war nicht nötig, da auf das Pfropfen des Elastomermantels verzichtet werden konnte. Die im folgenden geschilderten Verfilmungsverfahren beinhalten keine Scherung, bei der der Mantel entfernt werden könnte. Der Mantel aus PEA ist so dünn, daß er nicht zur Bildung einer kontinuierlichen Matrix bei der Koagulation der Latices ausreicht. Er sorgt nur dafür, daß zwei Partikeln an ihren Berührungspunkten bis zu einem gewissen Grad miteinander verschmelzen können.

7.2 Kristallisation durch kontrolliertes Trocknen

Zur Kristallisation dieser Latexpartikel wurde die in Abschnitt 3.1 beschriebene Methode der kontrollierten Trocknung in drei Varianten verwendet.

- Trocknen der verdünnten Latexdispersion auf einem waagerechten Glasträger (Abb. 7.2a).
- Trocknen der verdünnten Latexdispersion auf einem senkrechten Glasträger (Abb. 7.2b).
- Spreiten der Latexdispersion auf einer Wasseroberfläche und Aufziehen des Films auf einen Glasträger (Abb. 7.2c).

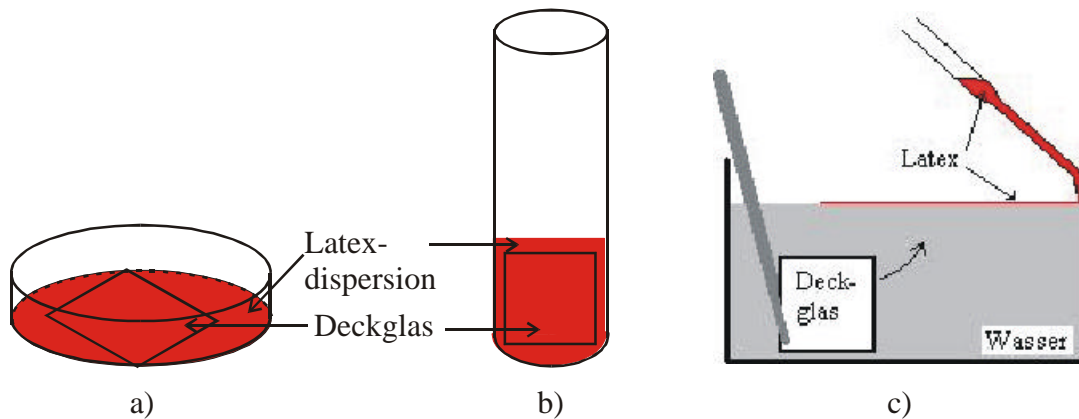


Abb.7.2. Variation der Trocknungsbedingungen zum Kristallisieren von Latexpartikeln: (a) waagerechter Glasträger; (b) senkrechter Glasträger; (c) Spreiten der Latexdispersion auf einer Wasseroberfläche und Aufziehen des Films auf einen Träger.

Als Träger wurden handelsübliche Deckgläser (Größe 18×18 mm) verwendet, die mit wässriger Tensidlösung vorgereinigt und anschließend mindestens 24 Stunden in Chromschwefelsäure gelagert wurden. Nicht ausreichende Reinigung führt zu unbenetzten Stellen. Die Deckgläser wurden unmittelbar vor der Beschichtung entnommen und gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült.

Für das Trocknen auf einem waagerechten Träger (Abb. 7.2a) wurde die Latexdispersion auf eine Konzentration von 3 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnt, ein Deckglas in eine Petrischale gelegt und mit 5 ml Dispersion überschichtet, worauf zwei Tage bei 60°C getrocknet wurde.

Für das Trocknen auf einem senkrechten Träger (Abb. 7.2b) wurde ein Deckglas in einem großen Reagenzglas senkrecht fixiert und dieses bis zur Oberkante des Deckglases mit der verdünnten Latexdispersion (3 Gew.-% Feststoffgehalt) gefüllt, worauf bei 60°C 10 Tage getrocknet wurde.

Für das Trocknen nach Spreiten der Dispersion auf einer Wasseroberfläche (Abb. 7.2c) wurde eine stark vereinfachte Langmuir-Blodgett-Technik verwendet. Eine Kristallisierschale (Durchmesser 15 cm) wurde mit demineralisiertem Wasser gefüllt. Nachdem sich der Wasserspiegel beruhigt hatte, wurde ein Deckglas mit einer Pinzette am Gefäßrand vollständig unter die Wasseroberfläche getaucht. Die Latexdispersion (35 Gew.-% Feststoffgehalt) wurde mit einer Pipette auf der gegenüberliegenden Seite direkt über dem Wasserspiegel am Gefäßrand aufgegeben. Sobald der Latex die Wasseroberfläche berührt,

wird eine dünne Latexschicht auf der Oberfläche gespreitet, die mit weiterer Zugabe an Dicke zunimmt. Das Deckglas wird dann von unten mit der Fläche senkrecht zur Wasseroberfläche durch diese Latexschicht gezogen, wobei diese auf das Glas aufzieht. Der Vorgang muß zügig durchgeführt werden, da sich die Latexschicht schon nach wenigen Sekunden auflöst. Überschüssige Flüssigkeit, die sich an der unteren Kante des Glases sammelt, wird entfernt, und die Probe wird in vertikaler Stellung bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Proben wurden anschließend lichtmikroskopisch im Auflicht untersucht (Abb. 7.3).

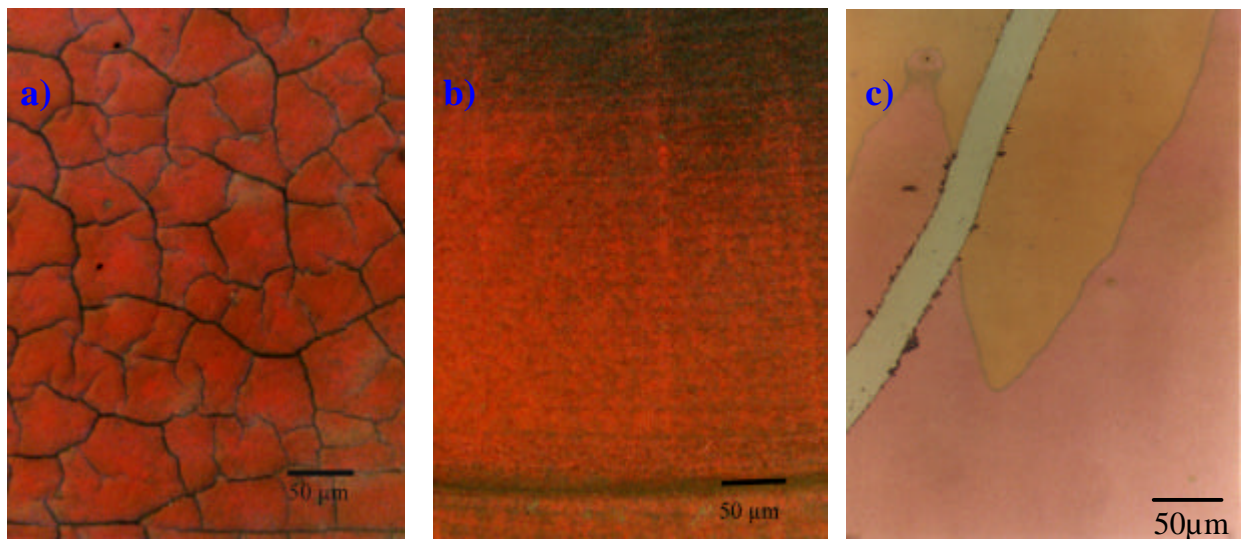


Abb. 7.3. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Latexfilme bei verschiedenen Trocknungsbedingungen: a) waagerechter Träger; b) senkrechter Träger; c) Film nach Spreiten auf einer Wasseroberfläche (mit angekratztem Streifen).

Die Aufnahmen zeigen, daß die Trocknungsbedingungen erheblichen Einfluß auf die Struktur der Latexfilme nehmen. Bei waagerechtem Träger ist der Film sehr stark von makroskopischen Rissen durchsetzt, die Oberfläche ist nicht einheitlich. Das Auftreten von Rissen bei kolloidalen Kristallen, die durch Trocknen erhalten werden, stellt das Hauptproblem dieses Verfahrens dar und ist vielfach in der Literatur beschrieben^[20, 102, 103]. Die Risse entstehen durch den starken Volumenschwund während des Trocknens und beschränken die Größe von Monodomänen mit einheitlicher Struktur empfindlich.

Die Methode des Trocknens bei senkrechtem Träger, die von Colvin et al.^[18] verwendet wird, bringt eine deutliche Verbesserung. Es entsteht ein Film, der im Lichtmikroskop recht homogen aussieht. Allerdings sind Querstreifen in der Probe zu erkennen. Dies kommt durch leichte Unregelmäßigkeiten der Trocknungsbedingungen zustande.

Die Methode des Spreitens einer Latexdispersion auf einer Wasseroberfläche ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Wie Abb. 7.3c beweist, können damit Filme hergestellt werden, die über weite Bereiche sehr homogen erscheinen. In Abb. 7.3c sind lediglich zwei verschieden dicke Bereiche zu erkennen. In die Latexschicht wurde mit einer Pinzette ein schmaler Streifen gekratzt, so daß der Glasträger erkennbar ist. Dies soll einen Eindruck von der Schichtdicke vermitteln.

Ziel war es, durch das Spreiten eine Vorordnung auf einer flexiblen Oberfläche zu erhalten, die Schrumpfungseffekte ausgleicht. Die Dicke der Schicht soll einheitlich und gezielt einstellbar sein. Diese Ziele wurden im Wesentlichen auch erreicht. Allerdings kommt es durch teilweises Abfließen der Dispersion während des Trocknens immer zu einigen Bereichen mit verschiedener Dicke. Das Verfahren muß noch verbessert werden.

Alle Proben zeigen in der Auflichtmikroskopie starke Farbeffekte, die aus der submikroskopischen Struktur resultieren. Diese wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (Abb. 7.4).

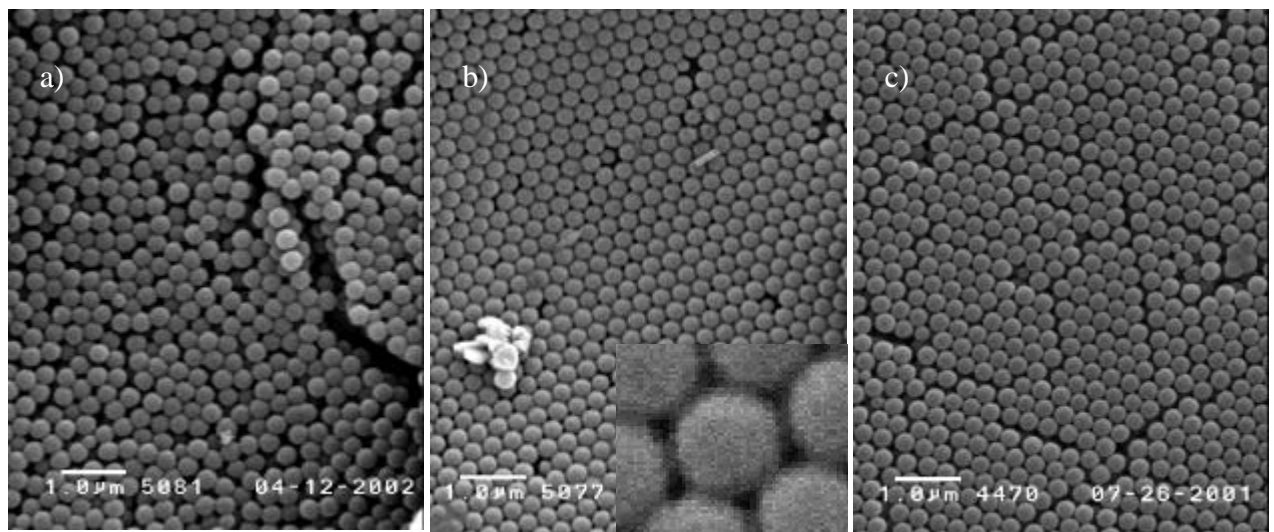


Abb. 7.4. REM-Aufnahmen der Oberflächen der kolloidalen Kristalle aus Abb. 7.3:

(a) waagerechter Träger; (b) senkrechter Träger;

(c) Film nach Spreiten auf einer Wasseroberfläche.

Im Gegensatz zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen kolloidal-kristallinen Latexfilmen können die durch kontrolliertes Trocknen hergestellten kolloidalen Kristalle mit REM abgebildet werden, da das Zwickelvolumen überwiegend aus Luft besteht, so daß ein Oberflächenprofil entsteht. Die REM-Aufnahmen lassen deutliche Qualitätsunterschiede der

Proben erkennen. Die Probe mit waagerechtem Träger ist recht ungeordnet. Ihre Oberfläche ist nicht einheitlich, und die Struktur ist von vielen Rissen unterschiedlicher Größe durchsetzt.

Mit senkrechtem Träger wird eine nahezu perfekte Ordnung der Latexkugeln erreicht. Lediglich an einigen Stellen sind Gitterplätze nicht besetzt. In dem gezeigten Ausschnitt sind keine Fehlstellen durch Rißbildung erkennbar, und die Partikelabstände sind sehr einheitlich. In der Probe liegt eine echte Fernordnung vor. Übersichtsaufnahmen bei geringeren Vergrößerungen zeigen allerdings doch eine Domänenstruktur durch Rißbildung mit einer Domänengröße von ungefähr 100 μm . Im Inset der Abb. 7.4b ist zu erkennen, daß die Partikeln an ihren Berührungspunkten miteinander verschmelzen, ohne das Zwickelvolumen vollständig auszufüllen. Dies kommt durch die dünne elastomere Außenschale der Partikeln zustande und verleiht den kolloidalen Kristallen eine recht gute mechanische Stabilität sowie eine gegenüber rein thermoplastischen Partikeln verbesserte Haftung auf dem Glaträger. Die Verbindungspunkte sind auch für die weiteren Verfahrensschritte von großer Bedeutung.

Nach Spreiten eines Latexfilms auf der Wasseroberfläche wird eine gute Ordnung der Latexpartikeln erhalten (Abb. 7.4c), die aber nicht ganz so perfekt ist wie die in Abb. 7.4b. Die Struktur ist von vielen, wenn auch sehr feinen Rissen durchzogen, und einige Gitterplätze sind nicht besetzt. Interessanterweise setzt sich die Strukturordnung über die Risse hinweg fort. Es scheint, als ob die Risse erst im Verlauf des Trocknungsprozesses entstehen, wenn die Organisation der Partikeln zu einer geordneten Struktur schon stattgefunden hat. Eventuell kommt es bei diesem Verfahren also tatsächlich bereits auf der Wasseroberfläche zur Strukturbildung. Übersichtsaufnahmen lassen keine größeren Risse erkennen. Man kann daher nicht wie beim Trocknen auf senkrechtem Träger von einer Multidomänenbildung sprechen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Rißbildung der limitierende Faktor bei der Strukturbildung durch kontrolliertes Trocknen ist. Ob eine leicht gestörte Struktur ohne Domänenbildung (Abb. 7.4c) oder eine nahezu perfekte Struktur mit Domänenbildung (Abb. 7.4b) günstiger für die photonischen Eigenschaften des Materials ist, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht entschieden werden.

Die dreidimensionale Struktur der Latexschichten kann an Bruchflächen durch REM sichtbar gemacht werden. Abb. 7.5 zeigt die dreidimensionale Struktur eines Latexfilms nach der Spreitmethode und einer Probe nach senkrechtem Trocknen.

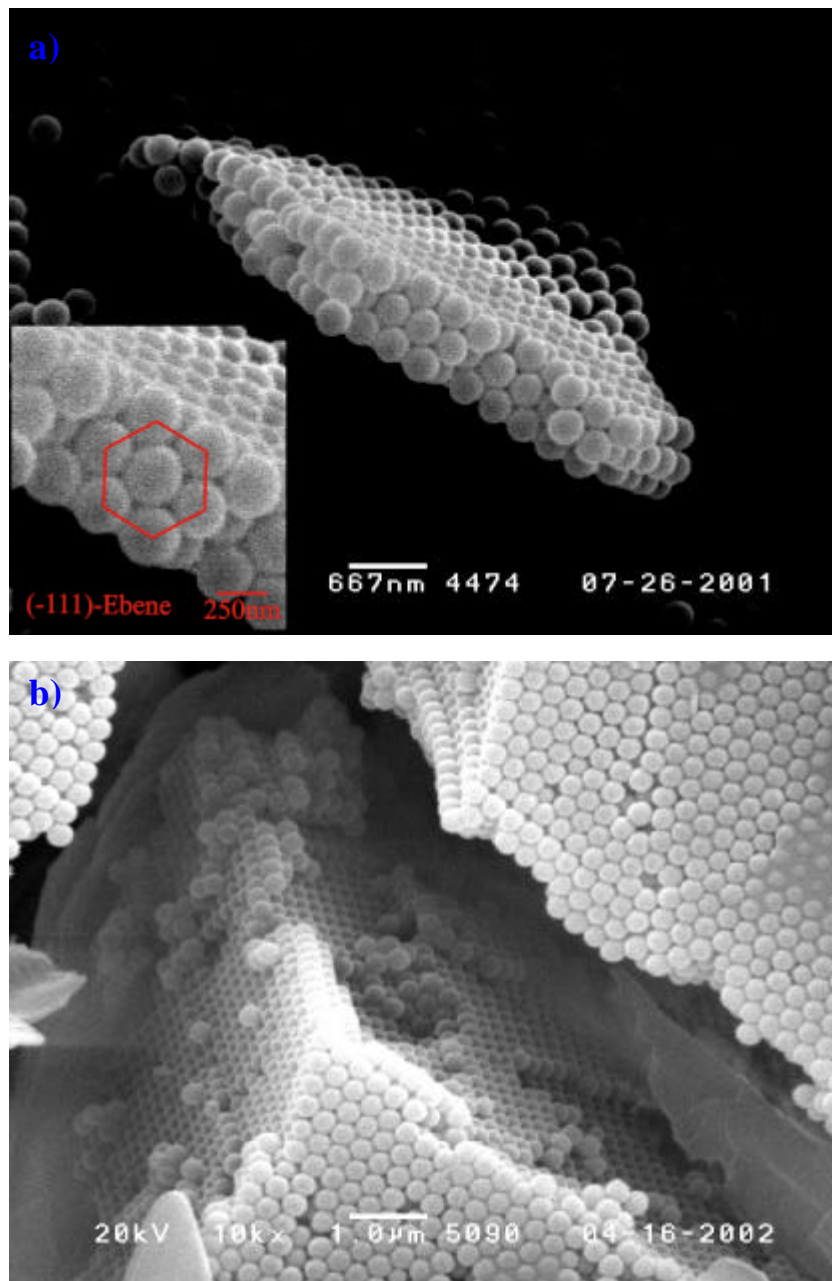


Abb.7.5. Seitenansicht der Kristallstruktur; (a): Bruchfläche bei der Spreitmethode; Inset: Strukturelement der (-111)-Ebene; (b): Blick in einen Riß nach Trocknen auf senkrechtem Träger.

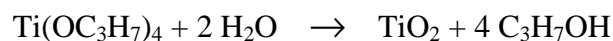
So kann die Ordnung in der Tiefe ermittelt und die Kristallstruktur bestimmt werden. In Abb. 7.5a sind drei hexagonal dichteste Schichten erkennbar, die in der Reihenfolge einer fcc-Packung gestapelt sind. Die (111)-Ebene ist wie bei den kolloidal-kristallinen Latexfilmen parallel zur Oberfläche orientiert (Abb. 3.9). Im Inset ist ein Strukturelement der (-111)-Ebene herausvergrößert. Dies bestätigt die Angaben in der Literatur, in der ausschließlich das

Auftreten von fcc-Strukturen beim kontrollierten Trocknen beschrieben ist^[3, 19-23]. Mit der Spreitmethode sind nur sehr dünne Schichten von wenigen Kugellagen (in Abb. 7.5a nur drei) in einem Verfahrensschritt herstellbar. Dickere Schichten erfordern mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens. Bei senkrechtem Trocknen werden dagegen ungefähr 40 geordnete Kugellagen in einem einzigen Verfahrensschritt erreicht.

Das Zwickelvolumen der kolloidalen Kristalle, die durch kontrolliertes Trocknen hergestellt wurden, besteht zum überwiegenden Teil aus Luft. Dieses kann als Reaktionsraum für die Abscheidung insbesondere anorganischer Materialien genutzt werden. So kann der Brechungsindexkontrast zwischen dem Zwickel- und dem Partikelvolumen vergrößert werden, wobei nach der Reaktion das Zwickelvolumen die hochbrechende Materialkomponente darstellt. Dieser Vorgang wird daher als Invertierung der Kristallstruktur bezeichnet. Die oben beschriebenen Opalstrukturen dienen dabei als Template.

7.3 Invertierung der Kristallstruktur

Die in dem vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Opaltemplate wurden mit einer ethanolischen Lösung von Tetrapropylorthotitanat (TPT) infiltriert, die in das Zwickelvolumen eindringt und anschließend an der Luft zu Titandioxid hydrolysiert:



Dadurch entsteht ein amorphes, nanoporöses Titandioxid. Als Opaltemplate wurden Proben verwendet, die nach Spreiten der Latexdispersion auf einer Wasseroberfläche erhalten worden waren (Abb. 7.3c). Die Opaltemplate wurden in trockener Stickstoffatmosphäre in 25 oder 50 gew.-proz. Lösungen von TPT in absolutem Ethanol 30 min eingetaucht. Dabei dringt die Lösung durch Kapillarkräfte in das Hohlraumvolumen der Kristallstruktur ein. Danach wurden die Proben durch kurzes Eintauchen in absolutes Ethanol von überschüssiger Titanorganyl-Lösung befreit und zur Hydrolyse 15 min der Raumluft ausgesetzt. Dieser Tauchvorgang wurde jeweils dreimal wiederholt.

Zum Charakterisieren der Proben mit REM wurde zunächst, ähnlich wie in Abb. 7.3c, die Oberfläche mit einer Pinzettenspitze vorsichtig eingeritzt, um die oberste Schicht zu entfernen (Abb. 7.6).

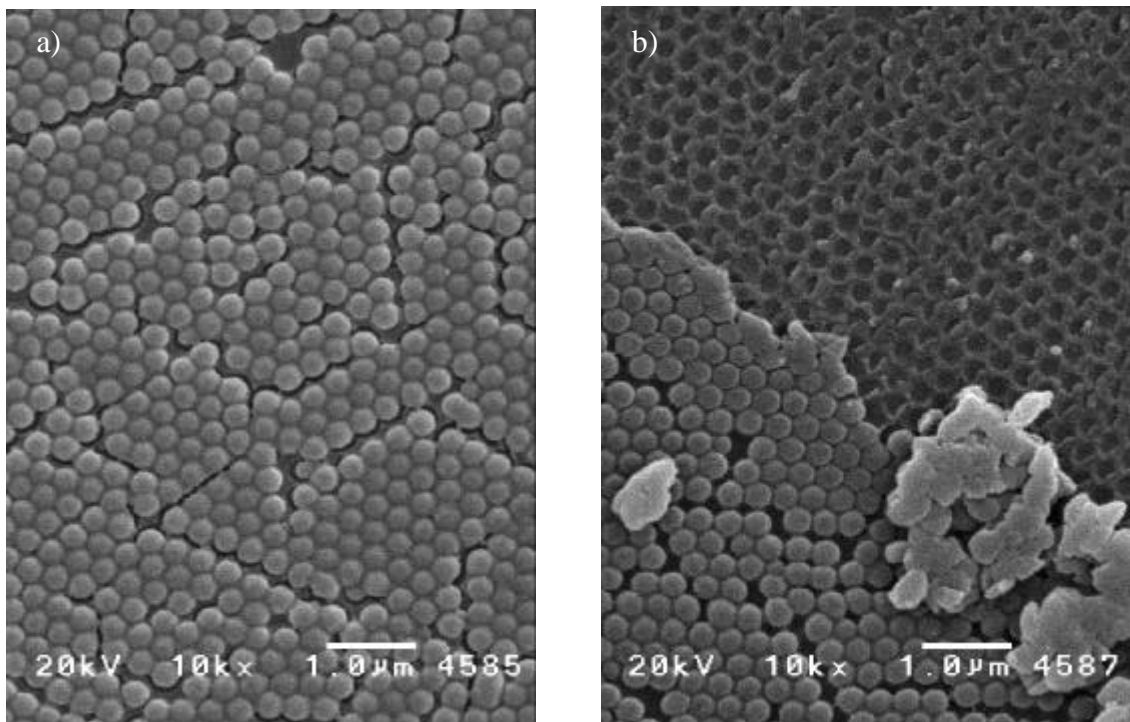


Abb. 7.6. Mit Titandioxid invertierte Opaltemplate (a) vor und (b) nach teilweise entfernt der obersten Schicht.

Abb. 7.6a zeigt eine ähnliche Struktur wie Abb. 7.4c, wobei erkennbar ist, daß das ursprüngliche Hohlraumvolumen aufgefüllt wurde. Die Mikrorisse des Opaltemplats scheinen dabei nicht vollständig aufgefüllt zu sein. Nach Entfernen der obersten Schicht (Abb. 7.6b) wird die wabenartige Wandstruktur aus Titandioxid sichtbar. Das Opaltemplat nimmt durch die Invertierung einen spröden, keramischen Charakter an.

Die Proben wurden zum vollständigen Entfernen der Polymerkugeln in einem Rohrofen 2 h bei 400 °C und weitere 4 h bei 600 °C in einem Stickstoffstrom calciniert. Dabei wurde das Polymermaterial herausgebrannt, so daß nur die keramische Wandstruktur aus Titandioxid übrig bleibt. Diese wurde mit REM untersucht (Abb. 7.7).

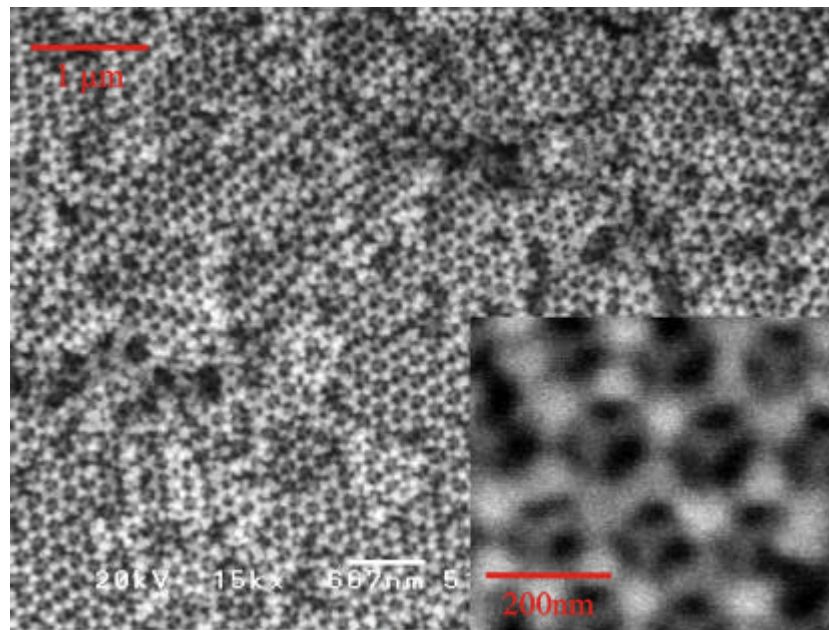


Abb. 7.7. *Keramische Wandstruktur aus Titandioxid nach Invertieren und Calcinieren des Opaltemplats.*

Abb. 7.7 zeigt, daß das Polymere vollständig entfernt werden kann. Es resultiert ein Material aus kolloidal-kristallin angeordneten Luftlöchern in Titandioxid. Da die ursprünglichen Polymerkugeln im Opaltemplat an ihren Berührungspunkten über ihre dünnen Elastomerschalen teilweise miteinander verfilmen (Inset in Abb. 7.4b), sind die Löcher im inversen Opal untereinander durch Kanäle verbunden. Im Inset der Abb. 7.7 ist diese Durchgängigkeit gut erkennbar.

Die inverse Struktur besitzt viele Merkmale, die für photonische Kristalle mit vollständiger Bandlücke gefordert werden. Es handelt sich um ein Material mit periodischen Schwankungen des Brechungsindex, wobei der Brechungsindexkontrast hoch ist. Sowohl die niedrigbrechende Komponente ($n_{\text{Luft}} = 1$) als auch die hochbrechende Komponente ($n_{\text{TiO}_2} = 2,6$) sind kokontinuierlich. Die Struktur leitet sich vom fcc-Gitter ab, was besonders günstig ist, da dessen Brillouin-Zone eine kugelhähnliche Gestalt hat. Das Verfahren ist allerdings aufwendig und führt zu Proben mit unzureichender Domänengröße und schlechten mechanischen Eigenschaften.

Es wäre daher ein lohnendes Ziel, das in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Verfahren zum Herstellen der kolloidal-kristallinen Latexfilme weiterzuentwickeln, um möglichst vielen Anforderungen für photonische Kristalle mit vollständiger Bandlücke zu genügen. Hierzu muß in den Latexfilmen der Brechungsindexkontrast vergrößert und die Ordnung perfektioniert werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Monomere und Chemikalien

Monomere

Acrylsäure	Röhm, Darmstadt
Allylmethacrylat	Röhm, Darmstadt
Butandioldiacrylat	Merck KGaA, Darmstadt
Butylacrylat	BASF AG, Ludwigshafen
Ethylacrylat	BASF AG, Ludwigshafen
Methylmethacrylat	BASF AG, Ludwigshafen
N-Methylolacrylamid	Fluka Chemie AG, Neu-Ulm
Styrol	BASF AG, Ludwigshafen
tert-Butylacrylat	Aldrich

Butyl-, Ethyl- und tert-Butylacrylat sowie Methylmethacrylat und Styrol wurden zum Entfernen des Stabilisators zunächst mit 1N-NaOH ausgeschüttelt, danach mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Styrol wurde zusätzlich destilliert.

Butandioldiacrylat und Allylmethacrylat wurden mit einem Säulenaustauschermaterial (DeHibit 200, Fa. Polysciences) entstabilisiert.

N-Methylolacrylamid wurde als 48 gew.-proz.-Lösung in Wasser geliefert und ohne weitere Aufarbeitung für die Synthese eingesetzt.

Chemikalien

Ammoniumperoxodisulfat	Merck KGaA, Darmstadt
Natriumdithionit	Merck KGaA, Darmstadt
Natriumdodecylsulfat	Merck KGaA, Darmstadt
Rutheniumtetroxid	Polysciences
Tetrapropylorthotitanat	Merck KGaA, Darmstadt

Die Chemikalien wurden ohne Vorreinigung verwendet.

Additive

Ceridust 3615	Trennmittel zum Bepudern von Granulat	Clariant GmbH, Frankfurt am Main
Hostavin N20	UV-Stabilisator	Clariant GmbH, Frankfurt am Main
Licolub FA1	Entformungskrafterniedriger	Clariant GmbH, Frankfurt am Main
Licolub WE 40	Fließverbesserer	Clariant GmbH, Frankfurt am Main
Sandostab P-EPQ	Antioxidans	Clariant GmbH, Frankfurt am Main

Die Additive wurden ohne Vorreinigung verwendet.

8.2 Synthese von Strukturlatexpartikeln

8.2.1 PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Latices

Synthese im 1 ℓ-Reaktor:

Die Synthesen wurden in einem doppelwandigen 1 ℓ-Glasreaktor durchgeführt, der mit einem Thermostaten beheizt wurde und mit einer Argon-Inertgaszufuhr sowie einem Propellerrührer und einem Rückflußkühler ausgestattet war. Die Monomeremulsionen wurden mittels einer Taumelkolbenpumpe der Reaktionsmischung zugeführt.

In den auf 75 °C vorgeheizten Rührkesselreaktor wird eine auf 4 °C temperierte Vorlage bestehend aus 217 g entmineralisiertem Wasser, 0,4 g BDDA, 3,6 g Styrol und 120 mg SDS und 50 mg SDTH eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Sofort danach wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 250 mg APS und 50 mg SDTH, jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion aus 6,6 g BDDA, 59,4 g Styrol, 0,3 g SDS, 0,1 g KOH und 90 g Wasser in einem Zeitraum von 210 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 3 g ALMA, 27 g MMA, 0,15 g SDS und 40 g Wasser in einem Zeitraum von 90 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird anschließend 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Dann wird eine Monomeremulsion aus 130 g EA, 139 g Wasser und 0,33 g SDS in einem Zeitraum von 180 min kontinuierlich

zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomeren wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Schale Partikeln werden in 1 ℓ Methanol ausgefällt, mit 1 ℓ entmineralisiertem Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet.

Bei analoger Versuchsdurchführung kann die Teilchengröße der Partikeln über die Emulgatorkonzentration in der Vorlage variiert werden. Durch Auswahl entsprechender Emulgatormengen werden folgende Teilchengrößen erhalten:

Tab. 8.1. Emulgatormengen in der Vorlage zur Größensteuerung der PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Partikeln im 1 ℓ-Reaktor.

Emulgatormenge [mg SDS]	\bar{D} [nm]
120	216
110	251
100	280
90	305

Synthese im 5 ℓ-Reaktor:

In einem auf 75 °C temperierten 5 ℓ-Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer, Argon-Inertgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4 °C temperierte Vorlage aus 1519 g entmineralisiertem Wasser, 2,8 g BDDA, 25,2 g Styrol und 1030 mg SDS eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt danach wird die Reaktion durch aufeinanderfolgendes Einspritzen (aus Einwegspritzen) von 350 mg SDTH, 1,75 g APS und wiederum 350 mg SDTH, jeweils in 20 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 20 min wird eine Monomeremulsion aus 56,7 g BDDA, 510,3 g Styrol, 2,625 g SDS, 0,7 g KOH und 770 g Wasser in einem Zeitraum von 120 min kontinuierlich über eine Taumelkolbenpumpe zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 10,5 g ALMA, 94,5 g MMA, 0,525 g SDS und 140 g Wasser in einem Zeitraum von 30 min kontinuierlich zudosiert. Nach 15 min werden 350 mg APS zugegeben, und danach wird noch 15 min gerührt. Dann wird eine dritte Monomeremulsion aus 900 g EA, 2,475 g SDS und 900 g Wasser in einem Zeitraum von 240 min kontinuierlich zudosiert. Anschließend wird 120 min nachgerührt. Vor und nach jedem Vorlagenwechsel wird eine halbe Minute Argon eingeleitet. Anschließend wird der Reaktor auf 95 °C erwärmt und eine

Wasserdampfdestillation durchgeführt. Die Dispersion wird in 4 ℓ Ethanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.

8.2.2 PS-PMMA-P(EA-co-BA)-Kern-Mantel-Schale-Latices

Die Synthese der PS-PMMA-P(EA-co-BA)-Kern-Mantel-Schale-Latices wird analog zur Synthese der PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Latices im 1 ℓ-Reaktor durchgeführt. Um besonders große Partikeln herzustellen, wird in der Vorlage allerdings eine geringere Emulgatormenge von 75 mg SDS verwendet. Anstelle einer Monomeremulsion aus EA, Wasser und SDS wird in der dritten Stufe eine Monomeremulsion aus 59,4 g Ethylacrylat, 59,4 g Butylacrylat, 1,2 g Acrylsäure, 0,33 g SDS und 120 g Wasser in einem Zeitraum von 240 min kontinuierlich zudosiert.

8.2.3 Kern-Mantel-Latices zur Änderung des Brechungsindexkontrastes

Zur Variation des Brechungsindexkontrastes wurden verschiedene Kern-Mantel-Latices bei analoger Versuchsdurchführung synthetisiert.

In dem auf 75 °C vorgeheizten Rührkesselreaktor wird eine auf 4 °C temperierte Vorlage aus entmineralisiertem Wasser, Monomeren, SDS als Emulgator und SDTH als Reduktionsmittel eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Unmittelbar nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von APS und SDTH, jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion 1 aus Wasser, KOH, SDS, Monomeren und Wasser in einem Zeitraum von 210 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine Monomeremulsion 2 aus EA, SDS und Wasser in einem Zeitraum von 180 min kontinuierlich zutropft. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Partikeln werden in 1 ℓ Methanol ausgefällt, mit 1 ℓ entmineralisiertem Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet.

Die Zusammensetzungen der Vorlagen sowie der Monomeremulsionen 1 und 2 sind in Tab. 8.2 für die jeweilige Partikelarchitektur zusammengefaßt:

Tab. 8.2. Zusammensetzungen der Vorlagen und der Monomeremulsionen 1 und 2 zur Synthese von Latexfilmen mit unterschiedlichem Brechungsindexkontrast.

P(MMA₈₀-co-S₂₀)-PEA-Kern-Mantel-Latex			
Vorlage	Redoxstart	Monomeremulsion 1	Monomeremulsion 2
224,5 g Wasser	20 mg SDTH	64 g Wasser	66,67 g Wasser
0,8 g Styrol	20 mg APS	28,8 g Styrol	100 g EA
2,8 g MMA	20 mg SDTH	57,6 g MMA	0,1 g SDS
0,4 g ALMA		9,6 g ALMA	
45 mg SDS		240 mg SDS	
		250 mg KOH	
PMMA-PEA-Kern-Mantel-Latex			
Vorlage	Redoxstart	Monomeremulsion 1	Monomeremulsion 2
360 g Wasser	40 mg SDTH	14,6 g ALMA	100 g Wasser
3,6 g MMA	40 mg APS	131,4 g MMA	160 g EA
0,4 g ALMA	40 mg SDTH	97 g Wasser	0,45 g SDS
40 mg SDS		0,438 g SDS	
		0,1 g KOH	
P(MMA₅₀-co-t-BA₅₀)-PEA-Kern-Mantel-Latex			
Vorlage	Redoxstart	Monomeremulsion 1	Monomeremulsion 2
360 g Wasser	50 mg SDTH	14,6 g ALMA	100 g Wasser
1,8 g MMA	100 mg APS	65,7 g MMA	160 g EA
1,8 g t-BA	50 mg SDTH	65,7 g t-BA	0,45 g SDS
0,4 g ALMA		97 g Wasser	
60 mg SDS		0,438 g SDS	
		0,1 g KOH	

8.2.4 PS-PEA-Kern-Mantel-Latex für Trocknungsversuche

In den auf 75 °C vorgeheizten Rührkesselreaktor wird eine auf 4 °C temperierte Vorlage aus 217 g entmineralisiertem Wasser, 0,6 g BDDA, 5,4 g Styrol, 70 mg SDS, 0,5 g Dinatriumhydrogenphosphat und 50 mg SDTH eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Sofort nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 250 mg APS und 50 mg SDTH, jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 20

min wird eine Monomeremulsion aus 15,4 g BDDA, 138,6 g Styrol, 0,22 g SDS, 0,86 g Triton-X-405, 0,4 g APS und 104 g Wasser in einem Zeitraum von 190 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 40 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 36 g EA, 4 g Styrol, 0,15 g Triton-X-405, 0,1 g APS und 27 g Wasser in einem Zeitraum von 40 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomeren wird anschließend noch 60 min gerührt.

8.3 Latexfilme und Lamine durch uniaxiales Pressen

Pressen kleinflächiger Filme:

2 g des getrockneten Latexrohmaterials werden in einer Presse (Fa. Dr. Collin GmbH; Typ 300 E) innerhalb von 3 min drucklos auf eine Temperatur von 150 °C aufgeheizt und bei einem Druck von 50 bar innerhalb von 1 min zu einem Film verpreßt. Anschließend wird die Presse kurzzeitig zum Einfahren von Kühlplatten geöffnet und der Film unter einem Druck von 50 bar auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellung von Granulaten der PS-PMMA-PEA-Kern-Mantel-Schale-Latices:

3 kg des Latexrohmaterials werden in einer Schneidemühle (Fa. Rapid, Typ 1528) zerkleinert und anschließend mit 2 Gew.-% Schwarzpigment (IRIODIN 600, Fa. Merck) bzw. 0,2 Gew.-% eines farbigen Absorptionspigments (PV-Echtviolett, Fa. Clariant) sowie 0,1 Gew.-% Sandostab-PEPQ (Antioxidans), 0,2 Gew.-% Hostavin N20 (UV-Stabilisator), 0,2 Gew.-% LicolubFA (Entformungskrafterniedriger) und 0,2 Gew.-% Licolub WE40 (Fließverbesserer) in einem Taumelmischer (Fa. Engelmann; Typ: ELTE650) vermischt. Anschließend wird die Mischung in einem Einschnckenextruder (Fa. Brabender; Typ:Plasti-Corder) mit einem Schneckendurchmesser von 19 mm und 1-Loch-Düse (3 mm) compoundiert. Nach einer Kühlstrecke wird mit einem Granulator (Fa. Automatik; Typ: A90-5) granuliert. Anschließend wird das Granulat im Taumelmischer über 10 min mit 0,2 Gew.-% Trennmittel (Ceridust 3615) versetzt.

Pressen großflächiger Filme und von Laminaten:

25 g Granulat des Latexpolymeren werden in einer Presse (Fa. Dr. Collin GmbH; Typ 300E) zwischen zwei Folien aus Polyethylenterephthalat bei einem Druck von 1 bar für 3 min auf eine Temperatur von 150 °C aufgeheizt, anschließend bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 150 °C für 3 min verpreßt und unter einem Druck von 200 bar während 8 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat werden anschließend entfernt. Wird anstelle der Schutzfolie aus Polyethylenterephthalat auf einer Seite eine Polycarbonatplatte ($d = 1 \text{ mm}$) verwendet, entsteht ein stabiler Verbundstoff aus dem Latexfilm und der Polycarbonatplatte.

Zum Herstellen von Halbschalen wird die Verbundplatte in einer Tiefziehmaschine (Fa. Illig; Typ U-60; Rahmengröße $600 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) einseitig mit einem Infrarotstrahler auf eine Temperatur von 150 °C erwärmt und anschließend über eine Rahmenöffnung ins Freie geblasen.

8.4 Spritzgußtechniken**Spritzgußformteil "Fliege":**

Das Granulat der Latexpolymeren wird in einer Schneckenspritzgießmaschine (Fa. Dr. Boy; Typ: 22M; Zuhaltkraft 273 kN; Schneckendurchmesser 16 mm) aufgeschmolzen (Zylindertemperatur = 190 °C) und in ein auf 80 °C temperiertes Werkzeug (Fa. Koziol) mit einer Fliegenform, deren eines Formnest mit Kupferdraht verschlossen wurde, mit einem Einspritzdruck von 1000 bar eingespritzt. Die Einspritzgeschwindigkeit von $20 \text{ cm}^3 / \text{s}$ wird in einem linearen Gradienten in 10 s auf $10 \text{ cm}^3 / \text{s}$ abgesenkt. In der Nachdruckphase wird der Druck von 900 bar mit einem linearen Gradienten in 10 s auf 400 bar erniedrigt. Das Werkzeug wird anschließend unter 400 bar Nachdruck auf 30 °C gekühlt, worauf das Formteil per Hand entformt wird.

Verbundmaterial durch Hinterspritzen:

Ein gepreßter Latexfilm wird in ein Spritzgießplattenwerkzeug (Durchmesser: 140 mm; Dicke 4 mm; zentrale Anspritzung) eingelegt und fixiert. Anschließend wird mittels einer Schneckenspritzgießmaschine (Fa. Battenfeld; Typ: BA 1000/315 CDC Unilog B4;

Zuhaltekraft 100 kN; Schneckendurchmesser 45 mm) Polystyrol (Polystyrol 143E, Fa. BASF) eingespritzt (Zylindertemperatur 175 °C, Werkzeugtemperatur 40 °C, Dosierstaudruck 90 bar, Schneckenumfangsgeschwindigkeit beim Dosieren 100 mm / s, Einspritzgeschwindigkeit $50 \text{ cm}^3 / \text{s}$ über 1,7 s, Einspritzdruck 830 bar). Nach Erreichen des Einspritzdrucks von 830 bar wird der Druck auf 600 bar eingestellt und 15 s gehalten. Es wird eine Restkühlzeit von 40 s eingehalten, bevor das Werkzeug entformt wird.

8.5 Kolloidale Kristalle durch Trocknen und Invertieren der Template

Spreden einer Latexdispersion auf einer Wasseroberfläche:

Als Probenträger werden handelsübliche Deckgläser zur Mikroskopie (18 mm x 18 mm) verwendet. Sie werden durch Abreiben mit wässriger Tensidlösung gereinigt und mit demineralisiertem Wasser gespült und mindestens 24 h in Chromschwefelsäure gelagert. Die Deckgläser werden daraus unmittelbar vor der Beschichtung entnommen und gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült.

Eine Kristallisierschale (Durchmesser etwa 15 cm) wird mit demineralisiertem Wasser gefüllt. Nachdem sich der Wasserspiegel beruhigt hat, wird ein Deckglas mit einer Pinzette am Gefäßrand vollständig unter die Wasseroberfläche eingetaucht. Eine Latexdispersion wird mit einer Pipette auf der gegenüberliegenden Seite des Glases kurz oberhalb des Wasserspiegels am Gefäßrand aufgegeben. Sobald der Latex die Wasseroberfläche berührt, wird eine dünne Schicht gespreitet, die mit weiterer Zugabe an Dicke zunimmt. Das Deckglas wird von unten senkrecht zur Wasseroberfläche durch die Latexschicht gezogen, wobei diese auf das Glas übertragen wird. Überschüssige Flüssigkeit, die sich an der unteren Kante des Glases sammelte, wird mit einem Zellstofftuch entfernt; die Probe wird aufrecht in einem Winkel von etwa 45° in Raumluft getrocknet.

Trocknung auf waagerechtem Träger:

Zum Trocknen auf einem waagerechten Träger wird die Latexdispersion auf eine Konzentration von 3 Gew.-% Polymeres verdünnt, das Deckglas in eine Petrischale gelegt, mit 5 ml Dispersion überschichtet und anschließend in zwei Tagen bei 60 °C getrocknet.

Trocknung auf senkrechtem Träger:

Zum Trocknen mit einem senkrechten Träger wird das Deckglas in einem großen Reagenzglas senkrecht fixiert, dieses bis zur Oberkante des Deckglases mit der verdünnten Latexdispersion (3 Gew.-%) gefüllt und bei 60 °C in 10 Tagen getrocknet.

Invertieren und Calcinieren des Opaltemplats:

Die Opaltemplete werden unter trockener Stickstoffatmosphäre 30 min in 25 beziehungsweise 50 gew.-proz. Lösungen von TPT in absolutem Ethanol eingetaucht. Danach werden die Proben durch kurzes Eintauchen in absolutes Ethanol grob von überschüssiger Titanorganyl-Lösung befreit und zur Hydrolyse 15 min der Raumluft ausgesetzt. Dieser Tauchvorgang wird jeweils dreimal wiederholt.

Zum Calcinieren werden die Opaltemplete in einem Drehrohrofen 2h bei 400 °C und weitere 4 h bei 600 °C in einem Stickstoffstrom erhitzt.

8.6 Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie**Größenbestimmung der Latexpartikeln durch Niederschlagsaufnahmen:**

Zur Größenbestimmung der Partikeln wird die stark verdünnte Dispersion (1 Tropfen auf 50 ml Wasser) mit einer Drahtschlinge auf ein mit einem Carbonfilm beschichtetes Kupfernetz (Fa. Plano) aufgebracht und das Wasser bei Raumtemperatur verdunstet.

Matrixpolymerisation:

Die Struktur-latexpartikeln mit ihrem elastomeren Außenmantel werden durch Matrixpolymerisation in PNMA eingebettet. Hierzu werden 5,1 g einer 48 gew.-proz., wäßrigen Lösung von N-Methylolacrylamid mit 1 g einer 10 gew.-proz. SDS-Lösung und 0,15 g einer 0,05 gew.-proz. APS-Lösung versetzt. In dieser Lösung werden 0,14 g der Latexdispersion dispergiert. Abschließend werden der Mischung 0,6 g einer 1,5 gew.-proz. SDTH-Lösung zum Start der Polymerisation zugesetzt. Zum vollständigen Umsatz wird die Mischung 16 h auf 40 °C temperiert und danach dem Polymergel das Wasser bei 60 °C langsam entzogen.

Kryo-Ultramikrotomie:

Von den Probekörpern werden Ultradünnschnitte mit einem Ultramikrotom mit Kryo-Einheit (Fa. Reichert-Jung; Typ: Ultracut E) mit einer Dicke von 70 nm bzw. 240 nm angefertigt. Die Latexfilme werden vorher in ein Epoxidharz (UHU-Endfest) eingebettet. Zum Schneiden werden Diamantmesser (Fa. Leica) mit einer Abschwimmschale verwendet. Die Temperatur der Kühlkammer beträgt $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, die die Proben temperatur $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Messertemperatur $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Abschwimmflüssigkeit besteht aus 40 Vol.-% Wasser und 60 Vol.-% Dimethylsulfoxid. Die Ultradünnschnitte werden mit einer Drahtschlinge auf ein Kupfernetz (Fa. Plano, 400mesh) aufgebracht.

Kontrastierverfahren:

Zur Kontrastierung werden die Ultradünnschnitte auf dem Kupfernetz 20 min einer Rutheniumtetroxid-Atmosphäre ausgesetzt. Hierzu werden die Kupfernetze auf einem Metallring in einer geschlossenen Glasschale über einer 0,5 gew.-proz. Lösung einer wässrigen RuO_4 -Lösung gehalten.

8.7 Meßmethoden**Transmissionselektronenmikroskopie**

Die mit Ultramikrotomie hergestellten Dünnschnitte wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop EM 10 der Fa. Carl-Zeiss untersucht. Das Gerät wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV betrieben.

Rasterelektronenmikroskopie

Die auf einem Glaträger getrockneten Latexdispersionen wurden mit Graphitpaste auf einem Probenträger aus Messing befestigt und mit Gold besputtert. Anschließend wurden sie mit einem Rasterelektronengerät (Fa. Topcon, Typ: SM300) untersucht.

UV-VIS-Spektroskopie

Für die Transmissionsmessungen wurde ein UV-VIS Spektrometer (Fa. Perkin-Elmer, Typ Lambda 40) verwendet. Die Latexfilme wurden in einem speziellen Einsatz (s. Abb. 4.6, DKI, mechanische Werkstatt) zwischen Klemmbacken eingespannt. Die Halterung befand sich auf einem drehbaren Teller mit skaliertem Winkel, um winkelabhängige Messungen zu ermöglichen. Die obere Klemmbacke konnte über ein Schraubgewinde in der Höhe verstellt werden, wodurch Messungen unter definierter Dehnung ermöglicht wurden.

Die Reflektionsmessungen wurden bei der Fa. MerckKGaA (Herr Maat) durchgeführt. Hierzu wurde ein UV-VIS-Spektrometer (Fa. Perkin-Elmer, Typ Lambda 900) verwendet. Der Probenwinkel und der Detektorwinkel konnten in einer Ebene unabhängig voneinander variiert werden. Hierdurch wurde neben dem Messen der Reflektionswellenlänge auch das Messen der Reflektionsrichtung ermöglicht.

Kapillarhydrodynamische Fraktionierung

Die Bestimmung der Größenverteilung der Latexpartikeln wurde bei der Fa. Polymer Laboratories Ltd. durchgeführt (Herr Bartylla, Herr Tribe). Das Gerät PL-PSDA arbeitet nach dem Prinzip der kapillarhydrodynamischen Fraktionierung. Die Latexdispersionen wurden mit einem wäßrigen Elutionsmittel ($\text{pH} = 3,2$) der Fa. Polymer Laboratories auf eine Konzentration von 0,1 Gew.-% verdünnt. Je 20 μl der verdünnten Dispersion wurden mit einer Flußrate von 2 ml / min über einer Säule (type 1 cartridge, Durchmesserbereich 5-300 nm) der Größe nach fraktioniert. Zur Kalibrierung wurde ein Polystyrollatex (Fa. Duke Scientific) als Größenstandard verwendet.

Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Auflichtmikroskop (Olympus BH-20) verwendet. Die Vergrößerung der Photographien wurde durch Vergleich mit einem Mikrometerstandard 0,01 mm (Fa. Olympus) ermittelt.

9 Zusammenfassung

Kolloidale Kristalle zeigen ähnlich interessante Farbeffekte durch Interferenz mit sichtbarem Licht, wie sie vom natürlichen Opal bekannt sind. Zudem sind sie ein wichtiges Vorprodukt für sogenannte photonische Kristalle, die ein vielversprechendes Potential auf dem Weg zu rein optischen Schaltkreisen besitzen.

Gegenüber atomaren Kristallen sind die Dimensionen in kolloidalen Kristallen um zwei bis drei Ordnungen vergrößert. Dies erschwert die Bildung hochgeordneter, kristalliner Strukturen durch Selbstorganisation der kolloidalen Bausteine. Daher erfordert sowohl die wirtschaftliche Nutzung der Farbeffekte als auch die Synthese photonischer Kristalle die Entwicklung neuer Synthesemethoden für kolloidale Kristalle.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Herstellung von Polymermaterialien mit kolloidal-kristalliner Substruktur von der Synthese bis zur technischen Verarbeitung der Polymerschmelze.

- 1) Als Bausteine für die kolloidalen Kristalle wurden Latexpartikeln mit einer speziellen hart-weichen Partikelarchitektur durch mehrstufige Emulsionspolymerisation synthetisiert. Die Partikeln bestehen aus einem harten, thermoplastischen Kern aus hochvernetztem Polystyrol (PS), einer Zwischenschicht eines Copolymeren aus Methylmethacrylat (MMA) und Allylmethacrylat (ALMA) sowie einem weichen, elastomeren Außenmantel aus unvernetztem Polyethylacrylat (PEA). Durch Vernetzen der PS-Phase werden Partikeln mit sehr einheitlicher Größenverteilung erhalten, und die Kernstruktur wird für die spätere Schmelzeverarbeitung der Partikeln fixiert. Die Zwischenschicht aus P(MMA-co-ALMA) gewährleistet die hochgradige Pfropfung des elastomeren PEA-Außenmantels, so daß der Außenmantel in der Schmelze nicht mehr vom Kern abschwimmen kann.
- 2) Zum Isolieren des Polymeren werden die wäßrigen Latexdispersionen ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Dabei fließen die elastomeren Außenmäntel zu einer kontinuierlichen Matrix zusammen, in der die harten Kerne eingebettet sind. Es entsteht eine zähe, gummiartige Polymermasse, die bei erhöhter Temperatur durch uniaxiales Pressen zu Latexfilmen verarbeitet werden kann. Dabei ordnen sich die PS-Kerne zu einer kolloidal-kristallinen Struktur in der elastomeren Matrix an. Dies

macht sich am Auftreten starker Farbeffekte bemerkbar. Durch TEM-Untersuchungen konnte das Entstehen einer kubisch-dichtesten Kugelpackung (fcc) der PS-Kerne in der PEA-Matrix nachgewiesen werden. Dieser neue Kristallisationsprozeß für Kolloide ist schnell und kann mit einer polymerüblichen Verarbeitungsmethode herbeigeführt werden. In einem einzigen Verfahrensschritt werden an der Ober- und der Unterseite der Latexfilme mehrere hundert hochgeordnete Lagen gebildet, so daß die kolloidal-kristalline Ordnung in etwa der Hälfte des Films vorherrscht. Dabei findet eine makroskopische Orientierung der Kristallstruktur statt, bei der die (111)-Ebene des fcc-Gitters parallel zur Oberfläche der Latexfilme liegt.

- 3) Der Kristallisationsprozeß in der Polymerschmelze wird durch die spezielle Partikelarchitektur der Latexkugeln gesteuert. Durch die Entropieelastizität der Matrixketten, die durch Pfpfen mit den Kernen verbunden sind, wird eine thermodynamische Triebkraft zur Bildung geordneter Strukturen erzeugt. Der Kristallisationsprozeß wird durch lateralen Schmelzefluß beim uniaxialen Pressen bewirkt. Aus der fließenden Schmelze scheiden sich entlang der Preßplatten stetig hochgeordnete Schichten ab, so daß das Kristallgitter von der Oberfläche zum Filminneren hin wächst. Im Zentrum selbst verbleibt stets ein weniger geordneter Bereich.
- 4) Entsprechend der Bragg-Streuung von Röntgenstrahlung an ionischen Kristallen wird sichtbares Licht oder IR-Strahlung an der kolloidal-kristallinen Struktur der Latexfilme gestreut, sobald ein Brechungsindexkontrast zwischen den Kernen und der Matrixphase besteht. Zunächst kommt es an der Grenzfläche Latexfilm – Luft zur Brechung des Lichts, die mit dem Snelliusschen Gesetz beschrieben werden kann. Anschließend wird das Licht an den Netzebenen der kolloidal-kristallinen Struktur gestreut, sofern die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Licht mit Wellenlängen, die die Bragg-Bedingung nicht erfüllen, passiert den Latexfilm ungestört. Schließlich wird das Licht beim Wiederaustritt aus dem Latexfilm nochmals gebrochen. Bei Verwenden von Weißlicht zeigen die Latexfilme daher eine winkelabhängige Reflektionsfarbe, während in Transmission die Komplementärfarbe erscheint. Die Wellenlängen und die Richtungen der Bragg-Streuung sind abhängig von den Gitterabständen und den Orientierungen der kristallographischen Netzebenen im Latexfilm. Da die (111)-Ebene stets parallel zur Oberfläche der Latexfilme liegt, entsteht durch Streuung daran

eine über die Filmoberfläche homogene, winkelabhängige Reflektionsfarbe mit der größtmöglichen Wellenlänge bei senkrechtem Lichteinfall.

- 5) Die übrigen Netzebenen liegen im fcc-Gitter der Latexfilme jeweils in einem definierten, schrägen Winkel zur (111)-Ebene und damit zur Filmoberfläche. Diese Schräglage führt dazu, daß die Streuung an der (-111)- und der (200)-Ebene zu keiner sichtbaren Reflektionserscheinung führen kann. Über den gesamten Winkelbereich des einfallenden Lichts wird nach der Streuung an diesen Netzebenen das Licht in einem so flachen Winkel im Latexfilm gesendet, daß es durch Totalreflektion darin verbleibt. An der flacher liegenden (022)-Ebene kann dagegen bei flachem Lichteinfall eine sichtbare Reflektion erzeugt werden. Die Wellenlänge dieser Streustrahlung ist aufgrund des besonders kleinen Gitterabstandes dieser Netzebene sehr kurzwellig. Die optischen Eigenschaften der Latexfilme wurden mit UV-VIS-Spektroskopie in Transmission und in Reflektion charakterisiert.
- 6) Die Matrix der Latexfilme ist gummiartig, während die harten Kerne als Verankerungspunkte wirken. Daher besitzen die Latexfilme die Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren, die mit geringer Kraft gedehnt werden können. Durch die Dehnung und die damit verbundene Querkontraktion verkürzt sich der Netzebenenabstand der (111)-Ebene, was sich in einer Verschiebung der Wellenlänge des Bragg-Peaks äußert. Die Farbigkeit der Latexfilme ändert sich deshalb bei einer Deformation der Materialien, weshalb sie als Sensoren für mechanische Spannungen oder Drücke eingesetzt werden können.
- 7) Die winkelabhängige Reflektionsfarbe ist abhängig vom Netzebenenabstand in der Kristallstruktur. Dieser kann über die Partikelgröße eingestellt werden, die bei der Emulsionspolymerisation vorzugsweise über die Emulgatorkonzentration gesteuert wird. Größere Partikeln, die bei niedrigeren Emulgatorkonzentrationen erhalten werden, bewirken eine Rotverschiebung der Reflektionsfarbe, kleinere Partikeln eine Blauverschiebung.
- 8) Die Partikel können soweit vergrößert werden, daß das an der (111)-Ebene gestreute Licht in den IR-Bereich verschoben wird. Gleichzeitig wird der Netzebenenabstand der (022)-Ebene vergrößert, so daß sich die Streuung an dieser schräg liegenden

Netzebene in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschiebt. Diese Latexfilme zeigen eine sternförmige Reflektion mit einer radialen, 6-zähligen Symmetrie. Daraus ist auf eine dreidimensionale Orientierung der fcc-Struktur zu schließen, die durch den Fließprozeß der Polymerschmelze erklärt werden kann: Während des uniaxialen Pressens fließt die Schmelze vom Zentrum, in dem das Material anfangs aufgebracht wurde, radial nach außen. Dabei bildet sich in jedem radialen Sektor jeweils ein Zwillings-Einkristall. Die Zwillingsbildung verdoppelt die eigentlich dreizählige Symmetrie der einkristallinen Struktur in diesem radialen Sektor.

- 9) Die Intensität des Streueffekts ist abhängig vom Brechungsindexkontrast zwischen den kristallin angeordneten Kernen und der elastomeren Matrix. Der Brechungsindexkontrast kann durch die Zusammensetzung der Partikeln beeinflusst werden. Wird der PS-Kern durch einen Kern aus PMMA oder aus einem Copolymerisat aus Styrol und MMA ersetzt, schwächt sich der Farbeffekt wegen des niedrigeren Brechungsindexkontrasts ab. Wird der Kern aus einem Copolymeren aus MMA und tert.-Butylacrylat gebildet, entspricht der Brechungsindex der Kerne nahezu dem Brechungsindex der Matrix. Der Latexfilm ist dann ganz transparent. Beim Erhöhen der Temperatur entsteht aber wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Brechungsindices ein Kontrast. Es handelt sich also um einen Thermochrom.
- 10) Der gesamte Prozeß von der Emulsionspolymerisation über das Compoundieren des Rohmaterials bis zum Verarbeiten zu Formkörpern kann auf größere Maßstäbe übertragen werden. Während des Compoundierens können Absorptionspigmente zugesetzt werden. Da sich die Farben der Absorptionspigmente und die Interferenzfarben der Latexfilme additiv verhalten, kann die Farbenvielfalt in den Latexfilmen nochmals gesteigert werden. Zusätzlich wird insbesondere durch die Zugabe von Schwarzpigmenten diffuses Streulicht, das durch Fehlstellen der Kristallstruktur insbesondere im Inneren der Latexfilme verursacht wird und einen Weißschleier der Materialien hervorruft, herausgefiltert. Dadurch erhöht sich für den Betrachter die Farbintensität. Die Latexfilme können auf transparente Thermoplaste wie Polycarbonat laminiert werden. So können hart-weiche Verbundmaterialien hergestellt werden, die durch Blasformen auch zu gekrümmten Formkörpern weiterverarbeitet werden können. Neben dem Verarbeiten durch uniaxiales Pressen wurden als weitere Verarbeitungstechnologien mit Erfolg das Spritzgießen zum Herstellen von

Formkörpern mit sehr variabler Gestalt und das Hinterspritzen von Latexfilmen getestet.

- 11) Die beschriebenen kolloidal-kristallinen Polymere sind auch für photonische Kristalle interessant. Dabei handelt es sich um Materialien mit einer räumlich-periodischen Modulation des Brechungsindex, wobei die Periodizität der Struktur im Bereich der Lichtwellenlänge liegt. Dreidimensionale photonische Kristalle können eine vollständige Bandlücke aufweisen, bei der sich Licht mit Wellenlängen innerhalb des Bandes in keine Raumrichtung fortpflanzen kann. Um eine solche vollständige Bandlücke zu erreichen, müßten die in dieser Arbeit entwickelten Latexfilme mit einem höheren Brechungsindexkontrast der periodischen Struktur ausgestattet werden. Naheliegend ist ein makroporöser kolloidaler Kristall, der aus Hohlräumen, die in Form eines fcc-Gitters angeordnet sind, in einer hochbrechenden Matrix besteht, wobei die Hohlräume durch Kanäle miteinander verbunden sind. Die Synthese solcher Strukturen gelingt unter Verwendung von hart-weichen Kern-Mantel-Latexpartikeln, deren Architektur gegenüber den zum Herstellen der Latexfilme verwendeten nur leicht verändert ist: Ausgehend von monodispersen Kern-Mantel-Latexpartikeln mit einem harten Kern aus PS und einer besonders dünnen Außenschale aus elastomerem PEA werden auf Trägern kolloidale Kristalle durch kontrolliertes Trocknen der verdünnten Dispersionen hergestellt. Die Dicke des elastomeren Außenmantels ist so gewählt, daß die Latexkugeln an ihren Berührungspunkten im Kristall ineinanderfließen, ohne jedoch eine kontinuierliche Matrix zu bilden. Somit ist das Zwickelvolumen im Kristall leer; es kann mit durch Hydrolyse von Tetrapropoxytitanat erhaltenem Titandioxid gefüllt werden. Das Polymere kann anschließend durch Pyrolyse entfernt werden, wobei eine hochgeordnete Struktur aus miteinander durch Kanäle verbundenen Hohlräumen entsteht. Diese Materialien eröffnen einen Zugang zu photonischen Kristallen mit vollständiger Bandlücke.

10 Literaturverzeichnis

- [1] P. Pieranski
Contemp. Phys. **24** (1983) 25
- [2] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu
Adv. Mater. **12** (2000) 693
- [3] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau
Ber. Bunsengesellsch. **67** (1963) 75
- [4] J. V. Sanders
Nature **204** (1964) 1151
- [5] J. V. Sanders
Phil. Mag. A **42** (1980) 705
- [6] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn
J. Coll. Interf. Sci. **26** (1968) 62
- [7] C. Graf, A. van Blaaderen
Langmuir **18** (2002) 524
- [8] C. Lopez, L. Va'zquez, F. Meseguer, R. Mayoral, M. Ocana, I. Miguez
Superlattices and Microstructures **22** (1997) 399
- [9] D. Zou, S. Ma, R. Guan, M. Park, L. Sun, J. J. Aklonis, R. Salovey
J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. **30** (1992) 137
- [10] J. Hearn, M. Wilkinson, A. R. Goodall
Adv. Coll. Interf. Sci. **14** (1981) 173
- [11] A. van Blaaderen, P. Wilzuis
Adv. Mater. **9** (1997) 833
- [12] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher
Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3860
- [13] L. Liu, P. Li, S. A. Asher
J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 2729
- [14] J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher
Anal. Chem. **70** (1998) 780
- [15] J. C. Crocker, D. G. Grier
MRS Bulletin **23** (1998) 24

- [16] S. Yoshino
Polym. Intern. **30** (1993) 541
- [17] I. I. Tarhan, G. H. Watson
Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 315
- [18] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin
Chem. Mater. **11** (1999) 2132
- [19] W. Luck, H. Wesslau
„Festschrift Carl Wurster“ BASF, Ludwigshafen 1960, S. 279
- [20] G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas, K. M. Ho
Adv. Mater. **13** (2001) 443
- [21] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor-Torres
Chem. Mater. **12** (2000) 2508
- [22] M. Egen, R. Zentel
Chem. Mater. **14** (2002) 2176
- [23] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Görnitz
Langmuir **18** (2002) 3319
- [24] D. Kang, J. E. MacLennan, N. A. Clark, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman
Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4052
- [25] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornes
Adv. Mater. **10** (1998) 480
- [26] N. Peigen, D. Peng, C. Bingying, X. Li, D. Zhang
Adv. Mater. **13** (2001) 437
- [27] M. N. Shkunov, Z. V. Vardeny, M. C. DeLong, R. C. Polson, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman
Adv. Funct. Mater. **12** (2002) 21
- [28] T. Ruhl, G. P. Hellmann
Macrom. Chem. Phys. **202** (2001) 3502
- [29] R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfarff, J. Weitzel
„Special Effect Pigments“ Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1998, S. 43
- [30] S. John
Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2486

- [31] E. Yablonovitch
Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2059
- [32] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn
„Photonic Crystals-Molding the Flow of Light“, Princeton University Press,
Princeton 1995
- [33] A. van Blaaderen
Science **282** (1998), 887
- [34] A. van Blaaderen
MRS Bulletin **23** (1998) 39
- [35] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan
Nature **386** (1997) 143
- [36] T. F. Krauss, R. M. De La Rue
Progr. Quantum Electr. **23** (1999) 51
- [37] E. Yablonovitch
Scientific American **12** (2001) 47
- [38] F. Marlow
Nachrichten aus der Chemie **9** (2001) 1018
- [39] Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li
Adv. Mater. **13** (2001) 409
- [40] Y. A. Vlasov, M. Deutsch, D. J. Norris
Appl. Phys. Lett. **76** (2000), 1627
- [41] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos
Science **281** (1998) 802
- [42] Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C.
Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M.
van Driel
Nature **405** (2000) 437
- [43] D. Distler (Hrsg.)
„Wäßrige Polymerdispersionen“, Wiley-VCH, Weinheim, New York,
Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 1999
- [44] F. Candau, R. H. Ottewill
„An Introduction to Polymer Colloids“, Kluwer Academic Press, Dordrecht
1990

- [45] R. Arshady
Colloid Polym. Sci. **270** (1992) 717
- [46] R. M. Fitch
„Polymer Colloids – A Comprehensive Introduction“, Academic Press, San Diego 1997
- [47] H. Gerrens „Polymerisationstechnik“ in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1980, **Bd. 19**, S. 107
- [48] G. Markert
Angew. Makromol. Chem. **123/124** (1984) 285
- [49] H.-G. Elias
„Makromoleküle“, 5. Aufl., Hüthig und Wepf Verlag, Basel 1992, **Bd. 2**, S. 93 f.
- [50] W. V. Smith, R. H. Ewart
J. Chem. Phys. **16** (1948) 592
- [51] W. V. Smith
J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 4077
- [52] W. D. Harkins
J. Am. Chem. Soc. **69** (1947) 1428
- [53] W. D. Harkins
J. Polym. Sci. **5** (1950) 217
- [54] R. M. Fitch, C. H. Tsai
J. Polym. Sci., Part B **8** (1970) 703
- [55] R. M. Fitch, C. H. Tsai
„Polymer Colloids I“, R. M. Fitch (Ed.), Plenum Press, New York 1976, S. 73
- [56] C. P. Roe
Ind. Eng. Chem. **20** (1968) 20
- [57] A. E. Alexander, D. H. Napper, „Emulsion Polymerisation“, in: A. D. Jenkins (Ed.), *Progress in Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford 1971, **Vol 3**, S. 145
- [58] Y. S. Kim
„Synthese und Charakterisierung von mehrphasigen polymeren Latices mit Kern/Schale-Morphologie“, Verlag Shaker, Aachen 1993, S. 9

- [59] I. Piirma
„Emulsion Polymerisation“, Academic Press, New York 1982
- [60] M. Morton, S. Kaizermann, M. W. Altier
J. Colloid Sci. **9** (1954) 300
- [61] D. C. Blackley
„Emulsion Polymerisation“, Applied Science Publishers Ltd., London 1975, S. 58
- [62] G. W. Poehlein
„Emulsion Polymerisation“, in H. F. Mark (Ed.) *Encycl. Poly. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons, New York 1985, **Vol. 6**, S. 1
- [63] J. O. Stoffer, T. Bone
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **18** (1980) 2641
- [64] S. S. Atik, J. K. Thomas
J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 4279
- [65] M. Antonietti, W. Bremser, D. Muschenborn, C. Rosenauer, B. Schupp, M. Schmidt
Macromolecules **23** (1991) 3796
- [66] M. Okubo, T. Yamashita
Colloid Polym. Sci. **276** (1998) 103
- [67] R. D. Sudduth
J. Appl. Polym. Sci. **52** (1994) 985
- [68] Colombie, K. Landfester, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser
Langmuir **16** (2000) 7905
- [69] K. Schmutzler, W. D. Hergeth, H. J. Bittrich, F. Eichhorn, S. Schlenker
Polymer **60** (1989) 1913
- [70] D. Beyer, W. Lebek, W. D. Hergeth, K. Schmutzler
Colloid Polym. Sci. **268** (1990) 744
- [71] Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser
J. Appl. Polym. Sci. **45** (1992) 487
- [72] M. Okubo, M. Seike, T. Matsumoto
J. Appl. Polym. Sci. **28** (1983) 383

- [73] S. Yamazaki
Kobunshi Robunshu **31** (1976) 663
- [74] T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **21** (1983) 2845
- [75] D. I. Lee, T. Ishikawa
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **21** (1983) 147
- [76] P. Keusch, R. A. Graff, D. J. Williams
Macromolecules **7** (1974) 304
- [77] D. H. Napper
J. Polym. Sci., Part A-1 **9** (1971) 2089
- [78] W. Rüger
„Morphologie und Eigenschaften von Filmen aus Strukturlatexpartikeln“
Dissertation TU-Darmstadt , 1998
- [79] J. Wen in
„Polymer Data Handbook“, Oxford Univerwity Press 1999, 483
- [80] M. Okubo, T. Hosotani, T. Yamashita
Colloid Polym. Sci. **274** (1996) 279
- [81] G. Schmidt-Naake, B. Bulmahn, G. Janke, B. Witt
Angew. Makromol. Chem. **248** (1997) 23
- [82] A. C. Archer, P.A. Lovell, J. McDonald, M. N. Sheratt, R. J. Young
*Macromolecular Reports A***31** (1994) 901
- [83] E. Matijevic
Progr. Colloid Polym. Sci. **101** (1996) 38
- [84] A. Stipp, C. Sinn, T. Palberg, I. Weber, E. Bartsch
Progr. Colloid Polym. Sci. **115** (2000) 59
- [85] P. Wette, H. J. Schöpem, T. Palberg
Progr. Colloid Polym. Sci. **118** (2001) 260
- [86] M. Krieger, P. A. Hiltner in R. M. Fitch (Ed.) *Polymer Colloids*, Plenum Press, New York 1971, S. 63
- [87] N. A. M. Verhaegh, J. S. Dujineveldt, A. van Blaaderen, H. N. W. Lekkerker
J. Chem. Phys. **102** (1995) 1416
- [88] L. B. Chen, B. J. Ackerson, C. F. Zukoski
J. Rheol. **38** (1994) 193

- [89] W. L. Vos, M. Megens, C. M. Kats, P. Bösecke
Langmuir **13** (1997) 6004
- [90] R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster, T. J. Shepherd, S. C. Kitson
Phys. Rev. E **61** (2000) 2929
- [91] C. Murray
MRS Bulletin **23** (1998) 34
- [92] J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher
Anal. Chem. **70** (1998) 780
- [93] J. H. Holtz, S. A. Asher
Nature **389** (1997) 829
- [94] K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glantschnig
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87** (1991) 411
- [95] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov
Phys. Rev. E **61** (2000) 5784
- [96] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama
Langmuir **8** (1992) 3183
- [97] S. Maesono, C. D. Dushkin, Y. Yamaguchi, K. Nagayama, Y. Tsuji
Colloid Polym. Sci. **277** (1999) 1152
- [98] A. S. Dimitrov, K. Nagayama
Langmuir **12** (1996) 1303
- [99] S. H. Park, B. Gates, Y. Xia
Adv. Mater. **11** (1999) 462
- [100] B. Gates, D. Qin, Y. Xia
Adv. Mater. **11** (1999) 466
- [101] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres
Adv. Mater. **12** (2000) 1499
- [102] F. Zeng, Z. Sun, C. Wang, B. Ren, X. Liu, Z. Tong
Langmuir **18** (2002) 9116
- [103] B. Grieseböck, M. Egen, R. Zentel
Chem. Mater. **14** (2002) 4023

- [104] S. Lepizerra, M. Scheer, C. Fond, T. Pith, M. Lambla, J. Lang
Macromolecules **30** (1997) 7953
- [105] S. Lepizerra, T. Pith, C. Fond, M. Lambla
Macromolecules **30** (1997) 7945
- [106] R. Rupaner, R. J. Leyrer, P. Schumacher
Europäische Patentanmeldung *EP 0955323A1* (1999)
- [107] S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzares-Martinez, C. Jouanin
Phys. Rev. E **63** (2001) 056603-1
- [108] R. C. Schrodén, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein
Chem. Mater. **14** (2002) 3305
- [109] D. Halliday, R. Resnick
„Physik“, de Gruyter Verlag, Berlin, New York 1994, Bd.2, S. 1260 f.
- [110] Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang
Adv. Mater. **13** (2001) 433
- [111] Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang
Phys. Rev. B **62** (2000) 1516
- [112] R. H. Boundy, R. F. Boyer
„Styrene its Polymers, Copolymers and Derivatives“, Hafner Publishing Company, New York, 1965
- [113] G. Holden, R. Legge, „Styrenic Thermoplastic Elastomers“, in G. Holden, R. Legge, R. P. Quirk, H. E. Schroeder (Ed.) *Thermoplastic Elastomers*, 2nd Edition, Hanser Publishers, München, Wien, New York 1996, S.48
- [114] K. Yoshino, K. Kawagishi, M. Ozaki, A. Kose
Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L786
- [115] K. Sumioka, H. Kayashima, T. Tsutsui
Adv. Mater. **14** (2002) 1284
- [116] S. H. Foulger, P. Jiang, Y. Ying, A. C. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato
Adv. Mater. **13** (2001) 1898
- [117] S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, K. Landfester, H. W. Spiess, W. Maechtle
Macromolecules **32** (1999) 4508

- [118] A. Illig
„Thermoformen in der Praxis“, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1997
- [119] K. Busch, S. John
Phys. Rev. E **58** (1998) 3896
- [120] C. F. Blanford, H. Yan, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein
Adv. Mater. **13** (2001) 401
- [121] J. E. G. J. Wijnhoven, W. Vos
Science **281** (1998) 802
- [122] S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel
Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 731
- [123] Y. A. Vlasov, N. Yao, D. J. Norris
Adv. Mater. **11** (1999) 165
- [124] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Kharyullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko
Science **282** (1998) 897
- [125] C. Netti, S. Coyle, J. J. Baumberg, M. A. Ghanem, P. R. Birkin, P. N. Bartlett, D. M. Whittaker
Adv. Mater. **13** (2001) 1368
- [126] J. Galloro, M. Ginzburg, H. Miguez, S. M. Yang, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, I. Manners, G. A. Ozin
Adv. Funct. Mater. **12** (2002) 382
- [127] I. Soten, H. Miguez, S. M. Yang, S. Petrov, N. Coombs, N. Tetrault, N. Matsuura, H. E. Ruda, G. A. Ozin
Adv. Funct. Mater. **12** (2002) 71
- [128] B. Gates, Y. Xia
Adv. Mater. **13** (2001) 1605
- [129] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein
Chem. Mater. **12** (2000) 1134
- [130] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, F. Lopez-tejeira, J. Sanchez-Dehesa
Adv. Mater. **13** (2001) 393
- [131] M. Deutsch, Y. A. Vlasov, D. J. Norris
Adv. Mater. **12** (2000) 1176

- [132] D. Wang, V. Salgueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, F. Caruso
Adv. Mater. **14** (2002) 908
- [133] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin
J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 11630
- [134] H. Kajii, Y. Kawagishi, H. Take, K. Yoshino, A. A. Zakhidov, R. H.
Baughman
J. Appl. Phys. **88** (2000) 758

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Tilmann Ruhl
Geburtsdatum: 19.09.1972
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Ingrid Ruhl, geb. Sohn
Hans-Eberhard Ruhl

Schulbildung

1979-1983 Georg-August-Zinn-Grundschule, Darmstadt-Wixhausen
1983-1990 humanistisches Ludwig-Georgs-Gymnasium, Darmstadt
1990-1992 Justus-Liebig-Schule, Gymnasium, Darmstadt

Zivildienst

1992-1993 Zivildienst beim DRK-Kreisverband Darmstadt-Stadt

Studium

1993-1999 Technische Universität Darmstadt
Fachrichtung Chemie
1995 Vordiplom
1998 Abschluß der Diplom-Hauptprüfung
1998-1999 Diplomarbeit „Synthese und Charakterisierung von
Strukturlatexpartikeln“ am Deutschen-Kunststoff-Institut in
Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun

Dissertation

03/1999-04/2003 unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun am Deutschen
Kunststoff-Institut in Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den